

N^o D'ORDRE:

1



THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE CAEN

EN VUE DE L'OBTENTION DU TITRE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE CAEN

PAR

M. JEAN-PAUL SOUPERT

INGÉNIEUR-CHIMISTE



1^{re} THÈSE: Contribution à l'étude des combinaisons ammoniées de quelques sels organiques de nickel.

2^{me} THÈSE: Propositions données par la Faculté: La synthèse organique moderne.



MM. BLANC, *Président.*

CHAUVENET } *Examineurs.*
MEYER }



LUXEMBOURG.

IMPRIMERIE CENTRALE GUSTAVE SOUPERT

1926.

N° D'ORDRE:

1



THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE CAEN

EN VUE DE L'OBTENTION DU TITRE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE CAEN

PAR

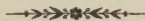
M. JEAN-PAUL SOUPERT

INGÉNIEUR-CHIMISTE



1^{re} THÈSE: Contribution à l'étude des combinaisons ammoniacales de quelques sels organiques de nickel.

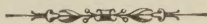
2^{me} THÈSE: Propositions données par la Faculté: La synthèse organique moderne.



Soutenues le mars 1926, devant la commission d'examen.

MM. BLANC, *Président.*

CHAUVENET } *Examineurs.*
MEYER }



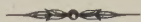
LUXEMBOURG.

IMPRIMERIE CENTRALE GUSTAVE SOUPERT

1926.

*
13608

UNIVERSITÉ DE CAEN.



FACULTÉ DES SCIENCES.

DOYEN:

MM.

BIGOT (F. I. Q.), correspondant de l'Institut.

ASSESSEUR:

BLANC (F. I. Q.).



PROFESSEURS HONORAIRES:

LOUISE (F. I. Q. O. F.).

MAURAIN (F. I. Q.), professeur à l'université de Paris.

RIQUIER (F. I. Q.).

PROFESSEURS:

BIGOT (F. I. Q.), Géologie et Paléontologie), correspondant de l'Institut.

ZORETTI (I. Q.), Mécanique.

BLANC (F. I. Q.), Physique et Minéralogie.

MERCIER (F. I. Q.), Zoologie et Physiologie animale.

VIGUIER (A. Q.), Botanique.

JANET (A. Q.), Calcul différentiel et intégral.

CHAUVENET (I. Q.), Chimie.

MAITRES DE CONFÉRENCES:

AUDIGÉ (F. I. Q. F.), Zoologie.

VILLEY (F. I. Q.), Physique. Délégué dans les fonctions de chef des travaux de mécanique à la Faculté des Sciences de Paris.

BOUYGUES (I. Q. O. F.), Botanique.

DUBOIS, Physique.

MEYER, Chimie.

SECRÉTAIRE:

ADDE (I. Q).

A

M. ED. CHAUVENET

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE CAEN

DIRECTEUR DE L'INSTITUT DE CHIMIE

*Hommage de profonde reconnaissance
et de sincère attachement.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A LA MÉMOIRE
DE MES CHERS ET REGRETTÉS PARENTS

A MA CHÈRE ÉPOUSE

*En témoignage des mes sentiments reconnaissants
et affectueux.*

PREMIÈRE THÈSE.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

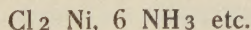
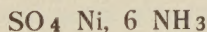
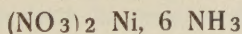
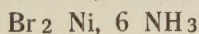
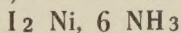
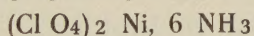
DES

COMBINAISONS AMMONIÉES DE QUELQUES SELS ORGANIQUES DE NICKEL.

INTRODUCTION.

Des travaux de Werner, Ephraïm, ¹⁾ Grossmann, ²⁾ Tchougæff, Guntz, ³⁾ Biltz et d'autres auteurs il résulte que les sels de nickel sont susceptibles de donner des combinaisons soit avec le gaz ammoniac, soit avec la plupart des amines.

Un grand nombre de sels inorganiques ont déjà été préparés et sont mentionnés dans la littérature. Comme exemple nous citerons les sels suivants préparés par Ephraïm: ⁴⁾



¹⁾ *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 45, 1322 (1912); 46, 3103 (1913); 47, 1828 (1914); 48, 41, 624, 629, 638, 1770, 2007 (1915); 49, 529 (1916); 50, 1069, 1088 (1917); 51, 130, 644, 706 (1918); 52, 236, 941 (1919); 54, 973 (1921); 55, 1608—1619 (1922).

²⁾ H. Grossmann et Jaeger, *Zeitschrift für anorganische Chemie* 73, 48-74 (1911).

³⁾ Guntz et Martin, *Société chimique* 7, 313 (1910) ont préparé un $(\text{NO}_3)_2 \text{ Ni}, 9 \text{ NH}_3$.

⁴⁾ *Berichte* 46, 3113 (1913).

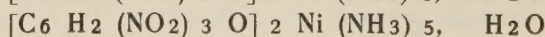
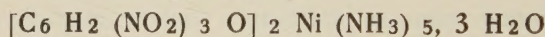
Malgré tout, il reste encore beaucoup de lacunes à remplir dans ce chapitre de la chimie. Si nous passons en revue les combinaisons ammoniées des sels de nickel, nous pouvons constater que celles qui dérivent d'acides organiques sont peu connues. Certains sels ont été signalés, mais une étude détaillée n'a pas été faite jusqu'ici. En parcourant la littérature nous avons rencontré les combinaisons organiques ammoniées suivantes:

C. Kraut 1) a préparé l'oxalate $\begin{matrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{matrix} > \text{Ni}, 2 \text{ NH}_3, 5 \text{ H}_2\text{O}$

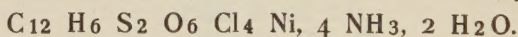
qui dans l'air ordinaire perd H_2O et NH_3 . Ephraïm 2) a obtenu un dérivé ammonié du formiate de nickel de formule $(\text{HCOO})_2 \text{Ni}, 6 \text{ NH}_3$ ainsi qu'un dérivé de l'acétate que l'auteur suppose être une combinaison à 4 NH_3 . Grossmann et Jæger 3) ont obtenu 2 combinaisons par voie humide en évaporant des solutions ammoniacales d'acétate de nickel, l'une de composition $\begin{matrix} \text{CH}_3 \text{ COO} \\ \text{CH}_3 \text{ COO} \end{matrix} > \text{Ni},$

2 NH_3 , l'autre de formule $\begin{matrix} \text{CH}_3 \text{ COO} \\ \text{CH}_3 \text{ COO} \end{matrix} > \text{Ni}, 3 \text{ NH}_3, 3 \text{ aq}$ qui, abandonnée à l'air, donne un sel anhydre à 1 NH_3 . G. A. Barbieri 4) a préparé des nickelo-salicylates $(\text{C}_6 \text{H}_4 (\text{OH}) \text{COO})_2 \text{Ni}, \text{R}_2$ (R étant un métal alcalin). Pour préparer le sel de potassium l'auteur a fait réagir l'acétate de nickel sur le salicylate de K. Ephraïm et Mosimann 5) ont signalé les dérivés organiques suivants:

a) Dérivés de l'acide picrique



b) Dérivés de l'acide dichlorobenzène sulfonique



Pour autant que nous ayons pu nous en rendre compte une étude systématique, des combinaisons ammoniées qu'un sel organique de nickel est susceptible de fournir, n'a pas été faite jusqu'ici. De plus, les mesures physico-chimiques de nature à nous renseigner sur la constitution de ces corps font défaut dans la plupart des mémoires que nous avons consultés. Nous n'avons pu relever que

1) *Liebigs Annalen*, 245, p. 239 (1889).

2) *Berichte*, 46, 3110 et 3112 (1913).

3) *Zeitsch. f. anorganische Chemie*, 73, 48-74 (1911).

4) *Gaz. chim. italian.* 47, 252-259 (1917).

5) *Berichte*, 54, 402-406 (1921).

les résultats des mesures de tension de dissociation effectuées par Ephraïm ¹⁾ ainsi que les mesures de Rosenbohn ²⁾ relatives à la susceptibilité magnétique d'un certain nombre de combinaisons minérales du nickel avec l'ammoniac et les amines.

Nous nous sommes donc proposé d'étudier l'action du gaz ammoniac à la température ordinaire, c'est-à-dire entre 14° et 18° sur des sels organiques du nickel. Les sels choisis sont les suivants:

- 1) L'acétate de nickel (sel d'un monoacide de la série grasse);
- 2) Le tartrate de nickel (sel d'un diacide alcool);
- 3) Le benzoate de nickel (sel d'un monoacide aromatique);
- 4) Le sulfanilate de nickel (sel d'un acide sulfoné aminé aromatique);
- 5) Le salicylate de nickel (sel d'un monoacide phénol aromatique);
- 6) Le phtalate de nickel (sel d'un diacide aromatique).

En possession de la combinaison la plus ammoniée stable à la température ordinaire nous avons, par élévation progressive de température, recherché les corps moins riches en NH_3 susceptibles d'exister.

Comme vérification des résultats obtenus, par voie chimique, nous avons fait une étude physico-chimique de chacun de nos systèmes (mélange ou combinaison). Dans ce but nous avons évalué leur magnétisme d'une part, d'autre part leur volume moléculaire. Enfin nous avons pu faire l'étude thermochimique de la série des acétates seulement, la plupart des autres corps se dissolvant mal ou trop lentement dans l'eau.

Nos recherches ont été faites aux laboratoires de chimie industrielle et de chimie physique de la faculté des sciences de Caen sous la direction de Monsieur le professeur Chauvenet. Nous tenons à lui exprimer ici l'assurance de nos meilleurs remerciements et notre vive reconnaissance pour les conseils précieux et éclairés qu'il n'a cessé de nous donner pendant toute la durée du présent travail.



¹⁾ *Loc. cit. Zeitsch. f. physik. chem.*, **81**, 513, 539 (1912): 83, 196 (1913).

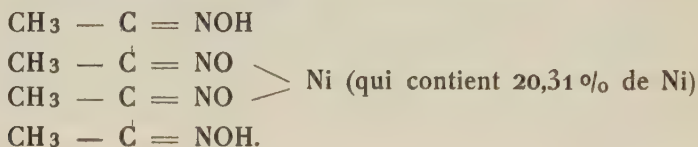
²⁾ *Zeitsch. f. phys. chem.*, **93**, 693 (1919).

PREMIER CHAPITRE.

ANALYSE.

Dosage du nickel.

Ce métal a été dosé par la méthode gravimétrique qui consiste à précipiter à chaud le nickel, en solution faiblement ammoniacale, par une solution alcoolique à 1 % de diméthylglyoxime. Le précipité est recueilli dans un creuset filtre spécial en verre d'Iéna qui a été taré au préalable. On filtre par succion; on sèche ensuite le précipité dans le creuset entre 110° et 115° jusqu'à poids constant. Le nickel est finalement pesé à l'état de diméthylglyoxime de nickel, précipité rouge écarlate de formule.



Dosage de l'ammoniac.

L'ammoniac a été dosé directement dans la solution aqueuse des ammines par voie volumétrique avec une solution de $\text{SO}_4 \text{ H}_2 \text{ N}/10$. Comme indicateur nous avons employé le méthylorange.

PREMIÈRE PARTIE.

I. Préparation des sels hydratés.

Pour préparer les sels hydratés nous avons traité, en tenant compte des proportions moléculaires, de l'oxyde de nickel hydraté par une dissolution d'acide organique en prenant soin de maintenir le mélange à l'ébullition jusqu'à la fin de la réaction. Toutefois nous avons employé un excès d'oxyde de nickel dans tous les cas

où le sel formé était soluble, excès que nous avons ensuite séparé du reste de la dissolution par filtration. Si, au contraire, le sel formé était insoluble ou très peu soluble, comme par exemple le tartrate de nickel, nous avons employé un excès d'acide que nous avons enlevé ensuite en lavant le produit sur une essoreuse.

Les dissolutions des sels de nickel ont été concentrées par évaporation au bain marie. Nous les avons alors abandonnées à la cristallisation. Les cristaux eux-mêmes ont été desséchés sur une plaque poreuse jusqu'à poids constant et ont été ensuite analysés.

Les sels se présentant sous l'aspect de poudres insolubles ou très peu solubles, ont été desséchés sur une plaque poreuse pour enlever l'eau retenue mécaniquement.

1. Acétate de nickel.

L'acétate de nickel est un sel connu. Ephraïm¹⁾ l'a obtenu sous la forme de croûtes cristallines répondant à la formule $(\text{CH}_3 \text{ COO})_2 \text{ Ni}, 4 \text{ H}_2 \text{ O}$. Nous avons préparé ce produit comme il a été dit plus haut; l'analyse nous a donné les nombres suivants:

Trouvé	Théorie pour $\begin{matrix} \text{CH}_3 \text{ COO} \\ \text{CH}_3 \text{ COO} \end{matrix} > \text{Ni}, 4 \text{ H}_2 \text{ O}$
Ni 23,51 %	Ni 23,60 %
$\text{CH}_3 \text{ COO}$. . 47,34	$\text{CH}_3 \text{ COO}$. . 47,44
$\text{H}_2 \text{ O}$ diff. . . 29,15	$\text{H}_2 \text{ O}$ 28,95

Le corps est donc bien du $\begin{matrix} \text{CH}_3 \text{ COO} \\ \text{CH}_3 \text{ COO} \end{matrix} > \text{Ni}, 4 \text{ H}_2 \text{ O}$. Croûtes cristallines très solubles dans l'eau. Couleur verte.

2. Tartrate de nickel.

Un hydrate ayant pour formule $\begin{matrix} \text{CH O H. COO} \\ \text{CH O H. COO} \end{matrix} > \text{Ni}, 5 \text{ H}_2 \text{ O}$ (poudre verte très peu soluble dans l'eau) est mentionné dans la littérature.²⁾ Le sel que nous avons obtenu a été desséché d'abord sur une plaque poreuse, ensuite dans un dessiccateur jusqu'à poids constant.

Il se présente sous l'aspect d'une poudre d'un beau vert clair très peu soluble dans l'eau.

¹⁾ *Berichte*, 46, p. 3122 (1913).

²⁾ *Merck's, Chemikalien Verzeichnis* (1920).

Nous en avons fait l'analyse et trouvé les résultats suivants:

Trouvé	Théorie pour $\begin{matrix} \text{CH O H. COO} \\ \text{CH O H. COO} \end{matrix} > \text{Ni, 3 H}_2\text{O}$
Ni 22,55 %	Ni 22,51 %
CH O H. COO 56,89	CH O H. COO 56,77
H ₂ O diff. 20,56	H ₂ O 20,71

Le sel est donc du $\begin{matrix} \text{CH O H. COO} \\ \text{CH O H. COO} \end{matrix} > \text{Ni, 3 H}_2\text{O}.$

3. Benzoate de nickel.

Un sel vert clair ayant pour formule $\begin{matrix} \text{C}_6 \text{ H}_5. \text{COO} \\ \text{C}_6 \text{ H}_5. \text{COO} \end{matrix} > \text{Ni, aq}$ a été préparé. 1) Le produit que nous avons obtenu en évaporant la dissolution, résultant de l'action de l'acide benzoïque sur l'oxyde hydraté de nickel, a été desséché sur papier filtre et plaque poreuse jusqu'à poids constant.

Résultats analytiques:

Trouvé	Théorie pour $\begin{matrix} \text{C}_6 \text{ H}_5 \text{ COO} \\ \text{C}_6 \text{ H}_5 \text{ COO} \end{matrix} > \text{Ni, 4 H}_2\text{O}$
Ni 15,77 %	Ni 15,75 %
C ₆ H ₅ . COO 65,05	C ₆ H ₅ . COO 64,93
H ₂ O diff. 19,18	H ₂ O 19,32

En établissant la formule le calcul nous donne pour 1 Ni:

$$(\text{Ni})^1 (\text{C}_6 \text{ H}_5 \text{ COO})^{2.03} (\text{H}_2 \text{O})^{3.964}$$

D'où: (C₆ H₅ COO) 2 Ni, 4 H₂O poudre vert clair peu soluble dans l'eau.

4. Sulfanilate de nickel.

Le sulfanilate de nickel se présente sous l'aspect de croûtes cristallines d'un beau vert foncé. Ce sel n'a pas été mentionné jusqu'ici; il est soluble dans l'eau surtout à chaud.

¹⁾ Merck's Chemikalien Verzeichnis (1920).

Résultats analytiques:

Trouvé	Théorie pour $(C_6 H_4 \begin{smallmatrix} SO_3 \\ NH_2 \end{smallmatrix})_2 Ni, 5 H_2 O$
Ni 11,96 %	Ni 11,91 %
$C_6 H_4 \begin{smallmatrix} SO_3 \\ NH_2 \end{smallmatrix}$ 70,11	$C_6 H_4 \begin{smallmatrix} SO_3 \\ NH_2 \end{smallmatrix}$ 69,82
H ₂ O diff. . . 17,93	H ₂ O 18,26

Soit: $(C_6 H_4 \begin{smallmatrix} SO_3 \\ NH_2 \end{smallmatrix})_2 Ni, 5 H_2 O.$

5. *Salicylate de nickel.*

Le salicylate de nickel n'a pas encore été préparé. En évaporant la dissolution d'hydrate de nickel dans l'acide salicylique et après dessiccation sur plaque poreuse jusqu'à poids constant, nous avons obtenu une poudre vert clair peu soluble dans l'eau à froid, plus soluble à chaud.

Résultats analytiques:

Trouvé	Théorie pour $(C_6 H_4 (OH) COO)_2 Ni, 5 H_2 O$
Ni 13,91 %	Ni 13,88 %
$C_6 H_4 (OH) COO$. 64,98	$C_6 H_4 (OH) COO$. 64,82
H ₂ O diff. 21,11	H ₂ O 21,29

Soit: $C_6 H_4 (OH) COO \begin{smallmatrix} > \\ > \end{smallmatrix} Ni, 5 H_2 O.$

6. *Phtalate de nickel.*

La dissolution claire de l'hydrate de nickel dans l'acide phtalique a été évaporée. Par cristallisation lente nous avons obtenu de beaux cristaux brillants, ayant l'aspect d'écailles, de couleur vert

émeraude. Après dessiccation à la manière habituelle l'analyse leur attribue la composition suivante :

Trouvé	Théorie pour $C_6 H_4 \begin{smallmatrix} \diagup COO \\ \diagdown COO \end{smallmatrix} Ni, 18 H_2 O$
Ni 10,73 %	Ni 10,72 %
$C_6 H_4 \begin{smallmatrix} \diagup COO \\ \diagdown COO \end{smallmatrix} \dots 29,95$	$C_6 H_4 \begin{smallmatrix} \diagup COO \\ \diagdown COO \end{smallmatrix} \dots 29,99$
$H_2 O \text{ diff.} \dots 59,32$	$H_2 O \dots 59,27$
Soit : $C_6 H_4 \begin{smallmatrix} \diagup COO \\ \diagdown COO \end{smallmatrix} Ni, 18 H_2 O$	

Nous signalons en passant que des combinaisons du nickel avec l'acide phtalique n'ont pas encore été signalées.



II. Préparation des sels anhydres en partant des sels hydratés précédents.

1^{re} MÉTHODE.

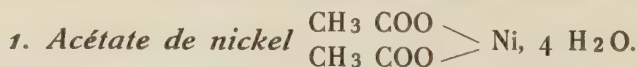
Action de la chaleur sur l'hydrate dans le vide sec.

Nous avons chauffé, à une température convenable au moyen d'un bain d'huile, une tube renfermant d'une part la substance dans une nacelle et d'autre part du $P_2 O_5$ placé dans une autre nacelle. Des pesées journalières ont été effectuées et nous avons arrêté l'opération quand le corps était devenu anhydre. Nous avons juste atteint la température nécessaire afin d'éviter que le sel ne devienne basique.

2^{me} MÉTHODE.

Action de la chaleur sur l'hydrate dans un courant d'air sec.

La substance finement pulvérisée, placée dans une nacelle en porcelaine située elle même dans un tube en verre, a été chauffée au bain d'huile et dans un courant d'air sec jusqu'à poids constant.



Ephraïm¹⁾ a essayé de préparer l'acétate anhydre en chauffant le sel à $4 H_2 O$ vers 120° à 140° à l'étuve. L'auteur cependant a

¹⁾ *Berichte*, 49, 3112 (1913).

constaté qu'en opérant dans ces conditions il avait obtenu un produit basique et partiellement soluble dans l'eau.

Nous avons repris l'expérience et soumis l'acétate hydraté.

a) A l'action du vide sec à 60°.

Tous les jours nous avons enregistré une perte de poids. Cette dernière s'est arrêtée à partir du moment où le sel avait perdu 29,09 %.

	Trouvé	Théorie
Perte pour 4 H ₂ O	29.09 %	28,95 %
Dosage du nickel:		
	Trouvé	Théorie pour (CH ₃ COO) ₂ Ni
Ni . . .	33,19 %	Ni . . . 33,21 %

Soit formule: (CH₃ COO)₂ Ni.

Poudre vert jaunâtre entièrement soluble dans l'eau.

b) Action d'un courant d'air sec.

Nous avons chauffée l'acétate à 4 H₂O vers 80° sans dépasser toutefois 85°. La perte enregistrée dans ce cas a été de 29,15 %.

	Trouvé	Théorie
Perte pour 4 H ₂ O	29,15 %	28,95 %

Ce qui confirme le résultat précédent et nous indique en même temps que l'acétate que nous avons obtenu est bien anhydre.

2. *Tartrate de nickel* $\begin{array}{l} \text{CH O H. COO} \\ \text{CH O H. COO} \end{array} > \text{Ni, 3 H}_2\text{O}.$

L'hydrate a été chauffée à la température de 140° dans l'air sec. Après 3 jours environ, le poids de la substance ne variait plus. Perte trouvée 20,65 %.

	Trouvé	Théorie
Perte pour 3 H ₂ O	20,65 %	20,71 %
Analyse du nickel:		
	Trouvé	Théorie pour $\begin{array}{l} \text{CH O H. COO} \\ \text{CH O H. COO} \end{array} > \text{Ni}$
Ni . . .	28,27 %	Ni . . . 28,39 %

Soit formule du sel $\begin{array}{l} \text{CH O H. COO} \\ \text{CH O H. COO} \end{array} > \text{Ni}.$

Poudre vert clair peu soluble dans l'eau.

3. *Benzoate de nickel* $\begin{array}{l} \text{C}_6 \text{ H}_5 \text{ COO} \\ \text{C}_6 \text{ H}_5 \text{ COO} \end{array} > \text{Ni, 4 H}_2\text{O}.$

Le benzoate a été maintenu vers 100° dans le vide sec. Pour empêcher la volatilisation d'acide benzoïque et par suite la décom-

position du sel nous avons évité de dépasser 100°. Les dernières traces d'eau sont assez longues à éliminer. L'opération a donc duré une quinzaine de jours environ. A ce moment le sel avait subi une perte de 19,40 %.

	Trouvé	Théorie
Perte pour 4 H ₂ O	19,40 %	19,32 %
Résultats analytiques:		

	Trouvé	Théorie pour (C ₆ H ₅ COO) ₂ Ni
Ni . . .	19,56 %	Ni . . . 19,51 %

D'où formule $\begin{matrix} \text{C}_6 \text{H}_5 \text{COO} \\ \text{C}_6 \text{H}_5 \text{COO} \end{matrix} > \text{Ni}.$

Poudre vert clair peu soluble dans l'eau.

4. Sulfanilate de nickel $\left(\text{C}_6 \text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix} \right)_2 \text{Ni}, 5 \text{H}_2\text{O}.$

Le sulfanilate de nickel cristallisé, très finement pulvérisé, a été porté à 150° dans un courant d'air sec. La perte s'est manifestée pendant plusieurs jours pour s'arrêter.

	Trouvé	Théorie
Perte pour 5 H ₂ O	18,35 %	18,26 %
Dosage du nickel:		

	Trouvé	Théorie pour $\left(\text{C}_6 \text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{SO}_2 \\ \text{NH}_3 \end{smallmatrix} \right)_2 \text{Ni}.$
Ni . . .	14,72 %	Ni . . . 14,68 %

D'où formule $\left(\text{C}_6 \text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix} \right)_2 \text{Ni}.$

Poudre vert clair entièrement soluble dans l'eau à chaud.

5. Salicylate de nickel $\begin{matrix} \text{C}_6 \text{H}_4 (\text{OH}) \text{COO} \\ \text{C}_6 \text{H}_4 (\text{OH}) \text{COO} \end{matrix} > \text{Ni}, 5 \text{H}_2\text{O}.$

a) En chauffant l'hydrate à 5 H₂O à la température de 120° dans l'air sec nous avons enregistré une perte de 12,78%. Pour nous assurer qu'il y avait arrêt dans la décomposition nous avons encore prolongé l'opération pendant plusieurs jours.

	Trouvé	Théorie
Perte pour 3 H ₂ O	12,78 %	12,65 %

Analyse:

Trouvé	Théorie pour C ₆ H ₄ (OH) COO) ₂ Ni, 2 H ₂ O.
Ni 16,06 %	Ni 15,92 %
C ₆ H ₄ (OH) COO . 74,80	C ₆ H ₄ (OH) COO 74,34
H ₂ O différence . . 9,14	H ₂ O 9,74

Soit $(\text{Ni})^1 (\text{C}_6 \text{H}_4 (\text{OH}) \text{COO})^2 (\text{H}_2 \text{O})^{1.86}$
 D'où formule $\text{C}_6 \text{H}_4 (\text{OH}) \text{COO})_2 \text{Ni}, 2 \text{H}_2 \text{O}$.

Poudre vert clair assez difficilement soluble dans l'eau à froid
 se dissout entièrement à chaud.

b) En augmentant la température jusqu'à 150° nous avons
 observé que la perte croissait pour s'arrêter à 21,38 %.

	Trouvé	Théorie
Perte pour 5 $\text{H}_2 \text{O}$	21,38 %	21,29 %
Analyse:		
	Trouvé	Théorie pour $\text{C}_6 \text{H}_4 (\text{OH}) \text{COO})_2 \text{Ni}$.
Ni . . .	17,60 %	Ni . . . 17,64 %
D'où	$\text{C}_6 \text{H}_4 (\text{OH}) \text{COO}$ $\text{C}_6 \text{H}_4 (\text{OH}) \text{COO}$	Ni .

Poudre vert clair entièrement soluble dans l'eau à chaud.

6. *Phtalate de nickel* $\text{C}_6 \text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{COO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COO} \end{smallmatrix} \text{Ni}, 18 \text{H}_2 \text{O}$.

a) Le phtalate a été chauffé à 100° dans un courant d'air
 sec. Après un certain temps, nous avons observé un arrêt dans la
 deshydratation.

	Trouvé	Théorie
Perte pour 14 $\text{H}_2 \text{O}$	45,98 %	46,06 %
Résultats analytiques:		

Trouvé	Théorie pour $\text{C}_6 \text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{COO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COO} \end{smallmatrix} \text{Ni}, 4 \text{H}_2 \text{O}$
Ni 20,00 %	Ni 19,91 %
$\text{C}_6 \text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{COO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COO} \end{smallmatrix} \dots 55,76$	$\text{C}_6 \text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{COO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COO} \end{smallmatrix} \dots 55,65$
$\text{H}_2 \text{O}$ différence . . 24,24	$\text{H}_2 \text{O} \dots \dots \dots 24,43$

Ce qui nous donne pour 1 Ni.

$$(\text{Ni})^1 \left(\text{C}_6 \text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{COO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COO} \end{smallmatrix} \right)^{1.002} (\text{H}_2 \text{O})^{3.94}$$

D'où formule de l'hydrate $\text{C}_6 \text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{COO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COO} \end{smallmatrix} \text{Ni}, 4 \text{H}_2 \text{O}$.

Poudre vert clair jaunâtre entièrement soluble dans l'eau à
 froid.

b) à 150° , dans l'air sec, la perte s'est accrue pour s'arrêter
 à 59,35 %.

Perte pour 18 H ₂ O	Trouvé 59,35 0/0	Théorie 59,27 0/0
Dosage du Nickel:		
Trouvé Ni . . . 26,41 0/0	Théorie pour C ₆ H ₄ $\begin{matrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{matrix} \text{Ni}$ Ni . . . 26,35 0/0	
D'où C ₆ H ₄ $\begin{matrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{matrix} \text{Ni}$		

Poudre vert clair jaunâtre entièrement soluble dans l'eau à froid.

Résumé.

Hydrates	Tempé- rature de décompo- sition (vide par- tiel sec)	Température de décompo- sition (air sec)	Produit obtenu
1) (CH ₃ COO) 2 Ni, 4 H ₂ O (CH ₃ COO) 2 Ni, 4 H ₂ O	60°	80° — 85°	(CH ₃ COO) 2 Ni (CH ₃ COO) 2 Ni
2) $\begin{matrix} \text{CH O H.COO} \\ \text{CH O H.COO} \end{matrix} > \text{Ni}, 3 \text{ H}_2\text{O}$		140°	$\begin{matrix} \text{CH O H.COO} \\ \text{CH O H.COO} \end{matrix} > \text{Ni}$
3) (C ₆ H ₅ COO) 2 Ni, 4 H ₂ O	100°		(C ₆ H ₅ COO) 2 Ni
4) $\left(\text{C}_6 \text{ H}_4 < \begin{matrix} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{matrix} \right) 2 \text{ Ni}, 5 \text{ H}_2\text{O}$		150°	$\left(\text{C}_6 \text{ H}_4 < \begin{matrix} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{matrix} \right) 2 \text{ Ni}$
5) C ₆ H ₄ (OH) COO) 2 Ni, 5 H ₂ O (C ₆ H ₄ (OH) COO) 2 Ni, 5 H ₂ O		120° 150°	(C ₆ H ₄ (OH) COO) 2 Ni, 2 H ₂ O (C ₆ H ₄ (OH) COO) 2 Ni
6) C ₆ H ₄ $\begin{matrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{matrix} \text{Ni}, 18 \text{ H}_2\text{O}$		100°	C ₆ H ₄ $\begin{matrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{matrix} \text{Ni}, 4 \text{ H}_2\text{O}$
C ₆ H ₄ $\begin{matrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{matrix} \text{Ni}, 18 \text{ H}_2\text{O}$		150°	C ₆ H ₄ $\begin{matrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{matrix} \text{Ni}$

DEUXIÈME PARTIE.

I. Préparation du dérivé le plus ammonié à la température ordinaire à partir du sel hydraté.

Les dérivés ammoniés de chacun des sels ont été obtenus en faisant passer un courant de gaz ammoniac à la température ordinaire (c'est à dire entre 14° et 18°) sur la substance finement pulvérisée.

L'ammoniac a été préparé par l'action d'un lait de chaux sur du chlorure d'ammonium. A la suite du ballon producteur de NH_3 nous avons intercalé plusieurs flacons laveurs vides (6 en moyenne) pour retenir la majeure partie de l'humidité, puis deux ou trois colonnes desséchantes à potasse de manière à enlever grossièrement ses dernières traces d'humidité au gaz, finalement le tube en verre renfermant la nacelle avec la substance.

Toutes les opérations ont été poussées à poids constant. Avant de faire la pesée, nous avons chassé par un courant d'air sec NH_3 retenu mécaniquement.

Ephraïm¹⁾ pour la préparation de ses combinaisons ammoniées du nickel et Bruère²⁾ pour étudier l'action de NH_3 sur le chlorure de zirconium, ont opéré d'une manière analogue.

1. *Acétate de nickel* $(\text{CH}_3 \text{ COO})_2 \text{ Ni}$, 4 H_2O .

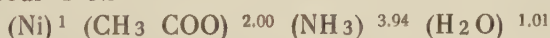
L'hydrate a été soumis à l'action du gaz ammoniac. La réaction met un certain temps à se faire. Peu à peu, la masse change de couleur, devient vert plus foncée et finalement bleue. La réaction est exothermique. Le produit qui reste dans la nacelle, à la fin de l'opération, est bleu et déliquescent.

$(\text{CH}_3 \text{ COO})_2 \text{ Ni}$, 4 H_2O pesé 1,9934 gr. Augmentation de poids 0,2806 soit 14,11 %.

Le produit obtenu a été desséché sur une plaque poreuse et ensuite analysé.

Trouvé	Théorie pour $(\text{CH}_3 \text{ COO})_2 \text{ Ni}$, 4 NH_3 , H_2O
Ni 22,40 %	Ni 22,32 %
$\text{CH}_3 \text{ COO}$ 45,04	$\text{CH}_3 \text{ COO}$ 44,93
NH_3 25,60	NH_3 25,89
H_2O différence . . 6,96	H_2O 6,85

Soit pour 1 Ni



D'où $(\text{CH}_3 \text{ COO})_2 \text{ Ni}$, 4 NH_3 , H_2O .

Cet hydrate bleu clair semble très peu stable. Nous l'avons finement pulvérisé et abandonné à l'air sec. Des pesées effectuées

¹⁾ Ephraïm Loc. cit.

²⁾ Thèse de doctorat Université Besançon 1919.

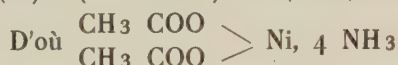
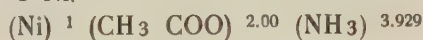
tous les jours nous indiquaient une perte allant en croissant. Après 3 semaines environ la perte trouvée a été de 6,90 %.

	Trouvé	Théorie
Perte pour H ₂ O	6,90 %	6,85 %

Analyse:

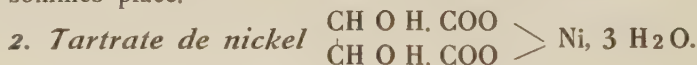
Trouvé	Théorie pour (CH ₃ COO) ₂ Ni, 4 NH ₃
Ni. 24,06 %	Ni 23,95 %
CH ₃ COO 48,38	CH ₃ COO 48,28
NH ₃ 27,38	NH ₃ 27,83

Calcul pour 1 Ni.



Poudre bleue claire, très soluble dans l'eau. La dissolution se trouble peu à peu (phénomène d'hydrolyse)

Nous avons fait passer un courant de gaz ammoniac à t. ordinaire sur cette tétrammine. N'ayant constaté aucune augmentation de poids nous avons acquis la certitude que l'acétate de nickel ne peut fixer que 4 molécules de NH₃ dans les conditions où nous nous sommes placé.



La réaction se fait lentement. Le sel change de couleur; il passe par le vert foncé, le bleu pour devenir finalement bleu violacé. La réaction est nettement exothermique.

Augmentation de poids pour 2 opérations.

	Augmentation	Essai I	Essai II
		19,95 %	20,04 %
Poids de $\begin{matrix} \text{CH O H. COO} \\ \text{CH O H. COO} \end{matrix} > \text{Ni, 3 H}_2\text{O}$	1,3773 gr.	gain	0,2759 gr.
soit 20,04 %.			

Pourcentage des constituants dans le corps qui a pris naissance.

Ni	0,3100 gr. soit 18,75 %.
NH ₃ + H ₂ O	0,5611 gr. soit 33,94 %.
CH O H. COO	0,7821 gr. soit 47,31 %.
CH O H. COO	
Total	1,6532 gr. Total 100,00 %.

Analyse:

Trouvé	Théorie pour $\begin{array}{c} \text{CH O H.COO} \\ \text{CH O H.COO} \end{array} > \text{Ni, 5 NH}_3, \text{H}_2\text{O}$
Ni. 18,89 0/0	Ni. 18,95 0/0
NH ₃ 27,56	NH ₃ 27,47
CH O H.COO	CH O H.COO
CH O H.COO . . . 47,65	CH O H.COO . . . 47,84
H ₂ O différence . . 5,90	H ₂ O 5,81

D'où formule de sel



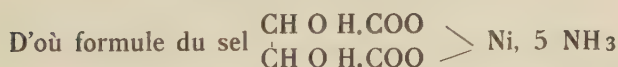
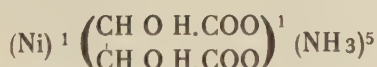
Cette ammine hydratée, placée dans l'air sec, a perdu 6,02 0/0.

	Trouvé	Théorie
Perte pour 1 H ₂ O	6,02 0/0	5,81 0/0

Résultats analytiques:

Trouvé	Théorie pour $\begin{array}{c} \text{CH O H COO} \\ \text{CH O H COO} \end{array} > \text{Ni, 5 NH}_3$
Ni. 20,06 0/0	Ni. 20,12 0/0
NH ₃ 28,99	NH ₃ 29,14
CH O H.COO	CH O H.COO
CH O H.COO . . . 50,58	CH O H.COO . . . 50,85

Soit pour 1 Ni:



Poudre bleue violacée entièrement soluble dans l'eau. La dissolution se trouble peu à peu.

3. Benzoate de nickel (C₆ H₅ COO) 2 Ni, 4 H₂O.

Le sel formé après action du gaz NH₃ est bleu clair. Les phénomènes accompagnant la réaction sont analogues à ceux observés pour les sels précédents.

(C₆ H₅ COO) 2 Ni, 4 H₂O pesé 0,7656

Augmentation de poids 0,0417 soit 5,44 0/0

Poids de l'ammine qui a pris naissance 0,8073 gr.

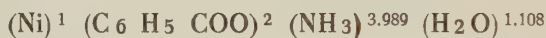
Pourcentage des constituants dans le nouveau sel:

Ni . . .	0,1206 gr. soit 14,94 %.
NH ₃ + H ₂ O . . .	0,1896 gr. soit 23,49 %.
C ₆ H ₅ COO . . .	0,4971 gr. soit 61,58 %.
Total . . .	0,8073 gr. Total 100,01 %.

Analyse:

Trouvé	Théorie pour (C ₆ H ₅ COO) ₂ Ni, 4 NH ₃ , H ₂ O
Ni. 15,10 %	Ni. 15,18 %
NH ₃ 17,49	NH ₃ 17,58
C ₆ H ₅ COO . . . 62,28	C ₆ H ₅ COO . . . 62,58
H ₂ O différence . . 5,13	H ₂ O. 4,65

Soit pour 1 Ni:



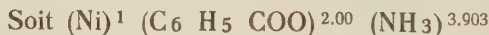
D'où formule (C₆ H₅ COO) 2 Ni, 4 NH₃, H₂O.

Ce sel a été placé dans l'air sec. La perte enregistrée a été de 4,99 %.

	Trouvé	Théorie
Perte pour 1 H ₂ O	4,99 %	4,65 %

Analyse:

Trouvé	Théorie pour (C ₆ H ₅ COO) 2 Ni, 4 NH ₃
Ni. 15,91 %	Ni 15,96 %
NH ₃ 18,00	NH ₃ 18,22
C ₆ H ₅ COO . . . 65,62	C ₆ H ₅ COO . . . 65,82



D'où formule (C₆ H₅ COO) 2 Ni, 4 NH₃.

Poudre bleue claire peu soluble dans l'eau. La dissolution se trouble.

4. Sulfanilate de nickel $\left(\text{C}_6 \text{H}_4 \begin{array}{c} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right)_2 \text{Ni}, 5 \text{H}_2\text{O}.$

L'ammine obtenue après action de NH₃ est violette. La réaction est exothermique.

$(C_6 H_4 < \frac{SO_3}{NH_2})_2 Ni, 5 H_2 O$ pesé 1,2261 gr.

Augmentation de poids après action de NH_3 0,0854 gr. soit 6,96 %.

Poids de l'ammine qui a pris naissance 1,3115 gr.

Pourcentage des constituants dans le nouveau corps.

Ni . . .	0,1460	soit 11,13 %
$NH_3 + H_2 O$. . .	0,3093	soit 23,58 %
$C_6 H_4 < \frac{SO_3}{NH_2}$. . .	0,8562	soit 65,29 %
Total . . .	1,3115	Total 100,00 %.

Analyse :

Trouvé	Théorie pour $(C_6 H_4 \frac{SO_3}{NH_2})_2 Ni, 6 NH_3, H_2 O$
Ni 11,20 %	Ni 11,23 %
NH_3 19,69	NH_3 19,51
$C_6 H_4 < \frac{SO_3}{NH_2}$. . 65,66	$C_6 H_4 < \frac{SO_3}{NH_2}$. . 65,81
$H_2 O$ différence. . . 3,45	$H_2 O$ 3,44

D'où formule $(C_6 H_4 < \frac{SO_3}{NH_2})_2 Ni, 6 NH_3, H_2 O$

Perte dans l'air sec 3,55 %.

	Trouvé	Théorie
Perte pour 1 $H_2 O$	3,55 %	3,44 %

Résultats analytiques :

Trouvé	Théorie pour $(C_6 H_4 < \frac{SO_3}{NH_2})_2 Ni, 6 NH_3$
Ni 11,58 %	Ni 11,62 %
NH_3 20,35	NH_3 20,22
$C_6 H_4 < \frac{SO_3}{NH_2}$. . 67,89	$C_6 H_4 < \frac{SO_3}{NH_2}$. . 68,16

Soit pour 1 Ni: $(Ni)^1 (C_6 H_4 \frac{SO_3}{NH_2})^2 (NH_3)^{6.06}$

D'où formule de l'ammine $(C_6 H_4 < \frac{SO_3}{NH_2})_2 Ni, 6 NH_3$.

Poudre violacée très soluble dans l'eau. Après un certain temps la dissolution se trouble.

5. *Salicylate de nickel* $(C_6 H_4 (OH) COO)_2 Ni, 5 H_2 O$.

Soumis à plusieurs reprises à l'action de NH_3 , le salicylate hydraté a passé du vert clair au gris. La réaction est nettement exothermique.

Nous avons enregistré une légère diminution de poids par rapport au salicylate à 5 $H_2 O$ mis en œuvre.

Analyse du produit.

Trouvé	Théorie pour $(C_6 H_4 OH COO)_2 Ni,$ 3 NH_3 , 2 $H_2 O$
Ni 13,92 %	Ni 13,98 %
NH_3 12,11	NH_3 12,15
$C_6 H_4 (OH) COO$. 65,02	$C_6 H_4 (OH) COO$. 65,28
$H_2 O$ différence . . 8,95	$H_2 O$ 8,58

D'où formule du sel $C_6 H_4 (OH) COO > Ni, 3 NH_3, 2 H_2 O$

Cet hydrate ammonié de couleur grise est soluble dans l'eau. La dissolution se trouble.

Placé dans le vide sec pendant un mois, le corps n'a pas subi de perte et une seconde analyse, effectuée à ce moment, a confirmé le résultat précédent.

6. *Phtalate de nickel* $C_6 H_4 < \begin{smallmatrix} COO \\ COO \end{smallmatrix} > Ni, 18 H_2 O$.

En soumettant l'hydrate à 18 $H_2 O$ à l'action de NH_3 , nous avons trouvé une diminution de poids de 29,12 %. La substance, se prenant en masse, a du être pulvérisée après chaque opération avant d'y faire passer un courant d'air sec.

a) Nous avons fait l'analyse du sel ainsi obtenu.

b) Une certaine quantité de substance a été mise en observation pendant 3 mois dans un dessiccateur contenant du $P_2 O_5$. Nous n'avons enregistré aucune perte de poids.

Résultats analytiques.

1 Dosage effectué à poids constant	2 Dosage après 3 mois de séjour dans l'air sec
Ni 15,40%	Ni 15,50%
NH ₃ 22,36	NH ₃ 22,40
C ₆ H ₄ $\begin{matrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{matrix}$. 43,05	C ₆ H ₄ $\begin{matrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{matrix}$. 43,31
H ₂ O différence . . 19,19	H ₂ O différence . . 18,78

$$\text{Soit: (Ni)}^1 \left(\text{C}_6 \text{H}_4 \begin{matrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{matrix} \right)^1 (\text{NH}_3)^{\frac{5.01}{4.99}} (\text{H}_2\text{O})^{\frac{4.06}{3.95}}$$

Trouvé I	Trouvé II	Théorie pour C ₆ H ₄ $\begin{matrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{matrix}$ Ni, 5 NH ₃ , 4 H ₂ O
Ni 15,40 %	Ni 15,50 %	Ni 15,45 %
NH ₃ 22,36	NH ₃ 22,40	NH ₃ 22,38
C ₆ H ₄ $\begin{matrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{matrix}$ 43,05	C ₆ H ₄ $\begin{matrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{matrix}$ 43,31	C ₆ H ₄ $\begin{matrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{matrix}$ 43,19
H ₂ O diff. . . 19,19	H ₂ O diff. . . 18,78	H ₂ O 18,96

D'où formule: C₆ H₄ $\begin{matrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{matrix}$ Ni, 5 NH₃, 4 H₂O.

Corps d'un beau bleu clair très hygroscopique. Se dissout facilement dans l'eau. La dissolution bleue se trouble peu à peu.

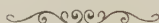
Résumé des résultats obtenus.

a) Corps ammoniés anhydres.

Hydrate soumis à l'action de NH ₃	Sel le plus ammonié obtenu après action de NH ₃ suivie de dessiccation dans l'air sec
1 (CH ₃ COO) 2 Ni, 4 H ₂ O	1 (CH ₃ COO) 2 Ni, 4 NH ₃
2 $\begin{matrix} \text{CH O H. COO} \\ \text{CH O H. COO} \end{matrix} > \text{Ni, 3 H}_2\text{O.}$	2 $\begin{matrix} \text{CH O H. COO} \\ \text{CH O H. COO} \end{matrix} > \text{Ni, 5 NH}_3$
3 (C ₆ H ₅ COO) 2 Ni, 4 H ₂ O	3 (C ₆ H ₅ COO) 2 Ni, 4 NH ₃
4 $\left(\text{C}_6 \text{H}_4 \begin{matrix} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{matrix} \right) 2 \text{Ni, 5 H}_2\text{O.}$	4 $\left(\text{C}_6 \text{H}_4 \begin{matrix} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{matrix} \right) 2 \text{Ni, 6 NH}_3$

b) Corps ammoniés et hydratés à la fois.

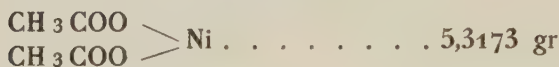
Hydrate soumis à l'action de NH_3	Sel le plus ammonié obtenu après action de NH_3 suivie de dessiccation dans l'air sec
5 $(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO})_2\text{Ni}$, 5 H_2O	5 $(\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COO})_2\text{Ni}$, 3 NH_3 , 2 H_2O
6 $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{smallmatrix} \text{Ni}$, 18 H_2O	6 $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{smallmatrix} \text{Ni}$, 5 NH_3 , 4 H_2O



II. Préparation du dérivé le plus ammonié à température ordinaire en partant du sel anhydre.

Des précautions plus grandes ont été prises dans ce cas pour dessécher NH_3 .

1. Acétate $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}$.



Augmentation de poids 1,0530 gr soit 19,80%

Poids du sel qui a pris naissance 6,3703 gr.

Pourcentage des constituants dans l'ammine formée.

Ni 1,766 gr soit 27,71 %

NH_3 1,0530 gr soit 16,53 %

CH_3COO 3,5513 gr soit 55,60 %

Résultats analytiques:

Trouvé	Théorie pour $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}$, 2 NH_3
Ni 27,60 %	Ni 27,85 %
NH_3 16,55	NH_3 16,14
CH_3COO 55,58	CH_3COO 56,01

Soit: $(\text{Ni})^1 (\text{CH}_3\text{COO})^{2,003} (\text{NH}_3)^{2,06}$

D'où formule du corps $\begin{array}{l} \text{CH}_3\text{COO} \\ \text{CH}_3\text{COO} \end{array} \text{Ni}$, 2 NH_3 .

Poudre verte, très soluble dans l'eau. La dissolution se trouble peu à peu.

2. *Tartrate de nickel* $\begin{matrix} \text{CH O H. COO} \\ \text{CH O H. COO} \end{matrix} > \text{Ni.}$

Deux expériences, que nous avons faites, nous ont permis de tirer la conclusion que ce sel n'absorbe pas de NH_3 dans les conditions dans lesquelles nous nous sommes placé.

3. *Benzoate de nickel* $(\text{C}_6\text{H}_5 \text{ COO})_2 \text{Ni.}$

$(\text{C}_6\text{H}_5 \text{ COO})_2 \text{Ni}$ pesé 0,4509 gr
Augmentation de poids 0,05418 gr
Poids du sel qui a pris naissance . . 0,50508 gr.

Pourcentage des constituants:

Ni 0,08797 soit 17,42 %
 NH_3 0,05418 soit 10,72 %
 $\text{C}_6\text{H}_5 \text{ COO}$ 0,3629 soit 71,85 %
Total 0,50505 Total 99,99 %

Dosage:

Trouvé	Théorie pour $(\text{C}_6\text{H}_5 \text{ COO})_2 \text{Ni, } 2 \text{NH}_3$
Ni 17,38 %	Ni 17,53 %
NH_3 10,35	NH_3 10,16
$\text{C}_6\text{H}_5 \text{ COO}$ 71,51	$\text{C}_6\text{H}_5 \text{ COO}$ 72,31

D'où $(\text{C}_6\text{H}_5 \text{ COO})_2 \text{Ni, } 2 \text{NH}_3$

Poudre verte peu soluble dans l'eau.

4. *Sulfanilate de nickel* $\left(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}\right)_2 \text{Ni.}$

$\left(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}\right)_2 \text{Ni}$ pesé . . 0,6303 gr

Augmentation après action de NH_3 0,1510 gr soit 23,96 %

Poids de l'ammine formée . . . 0,7813 gr

Pourcentage des constituants:

Ni 0,09253 gr soit 11,84 %
 NH_3 0,1510 gr soit 19,33 %
 $\left(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}\right)$. . . 0,5378 gr soit 68,83 %
Total 0,7813 gr Total 100,00 %

Analyse:

Trouvé	Théorie pour $(C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix})_2 Ni, 6 NH_3$
Ni 11,55 %	Ni 11,62 %
NH ₃ 19,95	NH ₃ 20,22
$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$. . 67,71	$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$. . 68,16

D'où $(C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix})_2 Ni, 6 NH_3$

Sel violacé identique à celui obtenu au départ sulfanilate hydraté.

5. *Salicylate de nickel.*

$(C_6H_4(OH)COO)_2 Ni$ pesé 1,4825 gr

Augmentation de poids après action de NH₃ 0,2368 gr soit 15,97 %

Poids de l'ammine qui a pris naissance 1,7193 gr

Pourcentage des constituants:

Ni	0,2615 gr	soit	15,21 %
NH ₃	0,2368 gr	soit	13,78 %
$C_6H_4(OH)COO$	1,2211 gr	soit	71,03 %
Total	1,7193 gr	Total	100,02 %

Résultats analytiques:

Trouvé	Théorie pour $(C_6H_4(OH)COO)_2 Ni, 3 NH_3$
Ni 15,23 %	Ni 15,29 %
NH ₃ 13,69	NH ₃ 13,29
$C_6H_4(OH)COO$ 71,11	$C_6H_4(OH)COO$ 71,41

D'où formule: $(C_6H_4(OH)COO)_2 Ni, 3 NH_3$.

Poudre de couleur grise verdâtre soluble dans l'eau. La dissolution se trouble peu à peu.

6. *Phtalate de nickel* $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{smallmatrix} Ni$.

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{smallmatrix} Ni$ pesé 1,6372

Augmentation de poids 0,5029 soit 31,5 %

Poids de l'ammine formée 2,1401 gr

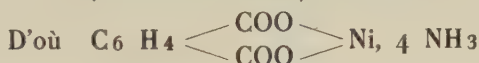
Pourcentage des constituants:

Ni	0,4314	soit	20,16 %
NH ₃	0,5029	soit	23,50 %
C ₆ H ₄ $\begin{matrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{matrix}$	1,2058	soit	56,31 %
Total		Total	99,97 %

Résultats de l'analyse:

Trouvé	Théorie pour C ₆ H ₄ $\begin{matrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{matrix}$ Ni, 4 NH ₃
Ni. 20,13 %	Ni. 20,18 %
NH ₃ 23,43	NH ₃ 23,39
C ₆ H ₄ $\begin{matrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{matrix}$. 56,26	C ₆ H ₄ $\begin{matrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{matrix}$. 56,41

Formule établie pour 1 Ni:



Poudre bleue pâle, hygroscopique, très soluble dans l'eau. La dissolution d'abord claire se trouble peu à peu.

Résumé.

Sel anhydre	Ammine obtenue
1 (CH ₃ COO) 2 Ni	(CH ₃ COO) 2 Ni, 2 NH ₃ verte
2 $\begin{matrix} \text{CH O H. COO} \\ \text{CH O H. COO} \end{matrix} \text{Ni}$	Rien
3 (C ₆ H ₅ COO) 2 Ni	(C ₆ H ₅ COO) 2 Ni, 2 NH ₃ verte
4 $\left(\text{C}_6 \text{H}_4 \begin{matrix} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{matrix} \right)_2 \text{Ni}$	$\left(\text{C}_6 \text{H}_4 \begin{matrix} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{matrix} \right)_2 \text{Ni}, 6 \text{NH}_3$ violacée
5 C ₆ H ₄ (OH) COO) 2 Ni	(C ₆ H ₄ (OH) COO) 2 Ni, 3 NH ₃ grise verdâtre
6 C ₆ H ₄ $\begin{matrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{matrix}$ Ni	C ₆ H ₄ $\begin{matrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{matrix}$ Ni, 4 NH ₃ bleue claire



DEUXIÈME CHAPITRE.

RÉSULTATS.

I. Étude thermochimique.

Les combinaisons ammoniées de l'acétate de nickel ne se dissolvant pas sans altération dans l'eau, nous avons employé comme solvant une solution environ $\frac{1}{3}$ N de $\text{CH}_3 \text{COOH}$.

1. L'appareil dont nous avons fait usage pour effectuer nos mesures comprend:

- 1° Un calorimètre en or de 0,8 litre environ de capacité.
- 2° Une enceinte feutrée isolatrice, destinée à recevoir la calorimètre pendant l'opération.
- 3° Un thermomètre gradué au centième degré.

2. Principe de la méthode:

a) Pendant 10 minutes avant l'opération nous avons observé la température que nous avons notée à la fin de chaque minute.

b) Le sel a été ensuite dissout et nous avons noté la température extrême qui s'est manifestée.

La différence $\pm \Delta t$ entre la température du solvant à la fin de la 10^e minute et la température extrême observée après la dissolution ne doit pas être inférieure à $\pm 0,30^\circ$.

c) Dès que le thermomètre a commencé à baisser, nous avons noté la température à la fin de chaque minute pendant 10 minutes.

Ces données nous ont permis d'établir la courbe de refroidissement en fonction de ρ et ρ' (refroidissements moyens avant et après la dissolution) et de calculer la valeur de $\pm \rho''$ qui est à retrancher de Δt si la température monte avant l'opération et à ajouter dans le cas contraire.

D'autre part nous avons été obligé de déterminer la chaleur spécifique du solvant.

3. Valeur en eau du calorimètre M

Pour connaître M il suffit d'ajouter les 3 valeurs suivantes:

- a) Solvant: Poids du solvant employé $\times$ chaleur spécifique.
- b) Calorimètre: Poids $\times$ chaleur spécifique de l'or soit 3,193.
- c) Equation du thermomètre soit 0,87.

La chaleur moléculaire de dissolution Q, exprimée en grandes calories, résulte de la relation:

$$Q = \frac{M \times \Delta t \times PM}{P \times 1000}$$

PM = poids moléculaire de la substance.

P = poids de la prise d'essai.

4. Chaleur de formation à partir de $(CH_3 COO)_2 Ni$ sol. et NH_3 sol.

Cette valeur s'obtient en retranchant la chaleur de dissolution du composé ammonié de la somme ci-dessous:

- a) Chaleur de dissolution du $(CH_3 COO)_2 Ni$.
- b) Chaleur de dissolution de n molécules de NH_3 .
- c) Chaleur de neutralisation de n molécules de NH_3 dissout par n molécules de $CH_3 COO H$.

En divisant le nombre ainsi obtenu par n , nous obtenons la chaleur de fixation moyenne d'une molécule de NH_3 sur 1 molécule de $(CH_3 COO)_2 Ni$.

5. Chaleurs de dissolution

	Trouvé
1. $(CH_3 COO)_2 Ni$	13°C,52
2. $(CH_3 COO)_2 Ni$, 4 NH_3 (obtenu à partir de $(CH_3 COO)_2 Ni$, 4 H_2O)	15°C,34
3. $(CH_3 COO)_2 Ni$, 2 NH_3 (obtenu à partir de $(CH_3 COO)_2 Ni$)	17°C,33

6. Thermochimie du $(CH_3 COO)_2 Ni$, 4 NH_3

$(CH_3 COO)_2 Ni$ dissout . . .	13°C,52
4 NH_3 (4 $\times$ 8°C,8) . . .	35°C,20
4 $CH_3 COO NH_4$ (4 $\times$ 12°C,00) .	48°C,00
	96°C,72

Chaleur de formation (fixation de 4 NH_3 sur $(CH_3 COO)_2 Ni$):

$$96^\circ C,72 - 15^\circ C,34 = 81^\circ C,38$$

Soit en moyenne pour 1 molécule de NH_3 $\frac{81,38}{4} = 20^\circ C,34$

7. *Thermochimie du* $(\text{CH}_3 \text{ COO})_2 \text{ Ni}$, 2 NH_3 .

$(\text{CH}_3 \text{ COO})_2 \text{ Ni}$ dissout . . . $13^\circ\text{C},52$

2 NH_3 (2 $\times$ 8,8) $17^\circ\text{C},60$

2 $\text{CH}_3 \text{ COO NH}_4$ (2 $\times$ 12) . $24^\circ\text{C},00$

$55^\circ\text{C},12$

Chaleur de formation (fixation de 2 NH_3 sur $(\text{CH}_3 \text{ COO})_2 \text{ Ni}$):

$55^\circ\text{C},12 - 17^\circ\text{C},33 = 37^\circ\text{C},79$

Soit en moyenne pour 1 molécule de NH_3 $\frac{37^\circ\text{C},79}{2} = 18^\circ\text{C},89$

(N.B. Comme nous avons pu l'observer, l'acétate à 2 NH_3 , préparé à partir du corps anhydre, se dissout plus lentement que le sel à 4 NH_3 et l'acétate anhydre).

Conclusion: La thermochimie nous indiquerait l'existence des corps à 4 NH_3 et 2 NH_3 .



II. Étude de la susceptibilité magnétique.

Les déterminations de la susceptibilité magnétique ont été faites au moyen de la balance Curie Cheneveau.

Comme unité, nous avons pris l'eau distillée chimiquement pure. Le coefficient d'aimantation de l'eau d'après les mesures les plus récentes de Sève¹⁾ est de $-0,725 \times 10^{-6}$ à 22° . L'influence de la température²⁾ étant très minime, nous avons adopté cette constante pour toutes nos déterminations qui ont été effectuées à des températures comprises entre 14° et 20° .

Principe de la méthode:

Un tube en verre, renfermant la substance exactement pesée, est fixé au moyen d'un crochet à un équipage. Ce dernier est lui même suspendu à un fil de torsion en argent. Le dispositif amortisseur est constitué par l'équipage mobile et par un aimant.

Les déviations, dues à l'influence du champ magnétique, réfléchies par un miroir tournant avec le système, sont lues sur une règle graduée dont chaque petite division correspond à un millimètre.

¹⁾ P. Sève thèse de doctorat ès sciences physiques Paris 1912.

²⁾ D'après P. Curie (Thèse de doctorat ès sciences physiques Paris 1895 page 33), la variation du coefficient d'aimantation de l'eau serait inférieure à 1,5% entre 20° et 199° .

Les mesures ont été faites dans les deux sens, c'est à dire en rapprochant et en éloignant l'aimant et nous avons divisé par deux le nombre ainsi trouvé.

La susceptibilité spécifique K_s , rapportée à un gramme de substance, nous est donnée par la relation suivante.

$$\frac{\text{para}}{\text{dia}} \pm K_s = 0,725 \times 10^{-6} \times \frac{\alpha}{\alpha'} = x$$

α nombre de divisions lues pour 1 gr de sel

α' » » » » » » de H_2O

α' est une constante de l'appareil que nous avons vérifiée de temps en temps.

$$x \times PM. = K_M \text{ (susceptibilité moléculaire).}$$

$$K_M \text{ de } NH_3 \text{ d'après Pascal } ^1) = -15 \times 10^{-6}$$

En tenant compte du facteur de Sève, nous trouvons après correction:

$$-K_M NH_3 = \frac{15 \times 0,725}{0,75} = 14,49 \times 10^{-6}$$

Le magnétisme étant additif, une mesure effectuée sur un mélange de plusieurs corps doit nous donner pour résultat un nombre égal à la somme des magnétismes des composants.

Supposons:

a) Un sel de nickel **A**, soit x son magnétisme.

b) n molécules de NH_3 , magnétisme x' ou $(n \times 14,49 \times 10^{-6})$

Ayant déterminé d'autre part le magnétisme d'un sel **A**, n NH_3 , soit x'' cette valeur. Nous pouvons conclure que toute différence (plus grande que la limite des erreurs expérimentales), entre le trouvé x'' et le calculé $(x \pm x')$, doit nous indiquer qu'il y a combinaison.

Ci-dessous, à l'aide de quelques mesures de complexes parfaits du cobalt empruntées à Rosenbohn,²⁾ nous avons établi la différence entre le trouvé et le calculé. Nous résumons ces résultats dans un tableau.

Influence sur le magnétisme par l'apport d'une molécule de NH_3 dans un complexe de Co.

¹⁾ Pascal Annales de Chimie et de Physique 8^e série T XXX p. 51910.

²⁾ Rosenbohn Zeitsch. für physikal. Chem. 93, 693 (1919).

Interprétation des mesures de Rosenbohn.

$$(K_M \text{ NH}_3 = - 15 \times 10^{-6}).$$

Complexe	$-K_S 10^{-6}$ Trouvé	$-K_M 10^{-6}$ Trouvé	$-K_M 10^{-6}$ Calculé	Différence entre trouvé et calculé
$\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_4 \\ \text{Cl}_2 \end{smallmatrix} \right] \text{Cl}$	0,224	52,3		
$\left[\text{Co} \begin{smallmatrix} (\text{NH}_3)_5 \\ \text{Cl} \end{smallmatrix} \right] \text{Cl}_2$	0,298	74,7	67,3	7,4
$\left[\text{Co} (\text{NH}_3)_6 \right] \text{Cl}_3$	0,376	100,2	89,7	10,5

N.B. Nous remarquons les faibles différences entre le trouvé et le calculé dans ce tableau. Il faut donc conclure que c'est l'apport des premières molécules de NH_3 sur le $\text{Cl}_3 \text{ Co}$ qui a donné lieu aux plus grandes variations. Ceci s'explique par le fait que le magnétisme change de signe dans ces complexes alors que le Co est fortement para.

Résultats.

Magnétisme des sels de Ni.

1. Hydrates.

	Trouvé	
	$+ K_S 10^{-6}$	$+ K_M 10^{-6}$
1 $(\text{CH}_3 \text{ COO})_2 \text{ Ni}, 4 \text{ H}_2\text{O}$	15,30	4111
2 $\begin{smallmatrix} \text{CH O H. COO} \\ \text{CH O H. COO} \end{smallmatrix} \text{ Ni}, 3 \text{ H}_2\text{O}$. .	17,06	4346,2
3 $(\text{C}_6 \text{ H}_5 \text{ COO})_2 \text{ Ni}, 4 \text{ H}_2\text{O}$	11,67	4349,4
4 $\left(\text{C}_6 \text{ H}_4 \begin{smallmatrix} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix} \right)_2 \text{ Ni}, 5 \text{ H}_2\text{O}$. .	8,11	3996
5 $(\text{C}_6 \text{ H}_4 (\text{OH}) \text{ COO})_2 \text{ Ni}, 5 \text{ H}_2\text{O}$.	9,84	4159,3
$(\text{C}_6 \text{ H}_4 (\text{OH}) \text{ COO})_2 \text{ Ni}, 2 \text{ H}_2\text{O}$.	12,11	4465
6 $\text{C}_6 \text{ H}_4 \begin{smallmatrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{smallmatrix} \text{ Ni}, 18 \text{ H}_2\text{O}$.	7,80	4264
$\text{C}_6 \text{ H}_4 \begin{smallmatrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{smallmatrix} \text{ Ni}, 4 \text{ H}_2\text{O}$.	13,50	3979

II. Sels anhydres.

Trouvé		
	+ K _S 10 ⁻⁶	+ K _M 10 ⁻⁶
1 (CH ₃ COO) 2 Ni	23,51	4154
2 $\begin{array}{c} \text{CH O H. COO} \\ \text{CH O H. COO} \end{array} > \text{Ni}$	20,56	4250
3 (C ₆ H ₅ COO) 2 Ni	15,11	4543
4 $\left(\text{C}_6 \text{H}_4 \begin{array}{c} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right)_2 \text{Ni}$	10,54	4244
5 (C ₆ H ₄ (OH) COO) 2 Ni	12,06	4012,4
6 $\text{C}_6 \text{H}_4 \begin{array}{c} \text{COO} \\ \text{COO} \end{array} > \text{Ni}$	18,11	4033

III. Composé le plus ammonié obtenu à partir du sel hydraté.

Trouvé		
	+ K _S 10 ⁻⁶	+ K _M 10 ⁻⁶
1 (CH ₃ COO) 2 Ni, 4 NH ₃	15,69	3839
2 $\begin{array}{c} \text{CH O H. COO} \\ \text{CH O H. COO} \end{array} > \text{Ni}, 5 \text{NH}_3$	12,35	3603
3 (C ₆ H ₅ COO) 2 Ni, 4 NH ₃	9,91	3654
4 $\left(\text{C}_6 \text{H}_4 \begin{array}{c} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right)_2 \text{Ni}, 6 \text{NH}_3$	6,90	3480
5 (C ₆ H ₄ (OH) COO) 2 Ni, 3 NH ₃ , 2 H ₂ O	8,69	3647
6 $\text{C}_6 \text{H}_4 \begin{array}{c} \text{COO} \\ \text{COO} \end{array} > \text{Ni}, 5 \text{NH}_3, 4 \text{H}_2\text{O}$	10,34	3926

IV. Dérivé le plus ammonié préparé à partir du sel anhydre.

Trouvé		
	+ K _S 10 ⁻⁶	+ K _M 10 ⁻⁶
1 (CH ₃ COO) 2 Ni, 2 NH ₃	18,02	3797
2 (C ₆ H ₅ COO) 2 Ni, 2 NH ₃	11,91	3984
3 $\left(\text{C}_6 \text{H}_4 \begin{array}{c} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right)_2 \text{Ni}, 6 \text{NH}_3$	7,01	3538
4 (C ₆ H ₄ (OH) COO) 2 Ni, 3 NH ₃	8,87	3403,4
5 $\text{C}_6 \text{H}_4 \begin{array}{c} \text{COO} \\ \text{COO} \end{array} > \text{Ni}, 4 \text{NH}_3$	11,92	3465



Interprétation des résultats.

$$K_M \text{ NH}_3 = -14,49 \times 10^{-6}$$

$$K_M \text{ H}_2\text{O} = -0,725 \times 18 = -13,05 \times 10^{-6}$$

I. HYDRATES.

1. Acétates.

PM	Dérivé	+K _S 10 ⁻⁶ Trouvé	+K _M 10 ⁻⁶ Trouvé	+K _M 10 ⁻⁶ Calculé	Différence entre trouvé et calculé
176,68	(CH ₃ COO) 2 Ni	23,51	4154		
248,68	(CH ₃ COO) 2 Ni, 4 H ₂ O	15,30	4111	4101,8	9,2

2. Tartrates.

PM	Dérivé	+K _S 10 ⁻⁶ Trouvé	+K _M 10 ⁻⁶ Trouvé	+K _M 10 ⁻⁶ Calculé	Différence entre trouvé et calculé
206,68	CH O H. COO > Ni	20,56	4250		
260,68	CH O H. COO > Ni, 3 H ₂ O	17,06	4346,2	4210,85	135,35

3. Benzoates.

PM	Dérivé	+K _S 10 ⁻⁶ Trouvé	+K _M 10 ⁻⁶ Trouvé	+K _M 10 ⁻⁶ Calculé	Différence entre calculé et trouvé
300,68	(C ₆ H ₅ COO) 2 Ni	15,11	4543		
372,68	(C ₆ H ₅ COO) 2 Ni, 4 H ₂ O	11,67	4349,4	4490,8	141,4

4. Sulfanilates.

PM	Dérivé	+K _S 10 ⁻⁶ Trouvé	+K _M 10 ⁻⁶ Trouvé	+K _M 10 ⁻⁶ Calculé	Différence entre calculé et trouvé
402,68	(C ₆ H ₄ $\begin{smallmatrix} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$) 2 Ni . .	10,54	4244		
492,68	(C ₆ H ₄ $\begin{smallmatrix} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$) 2 Ni, 5 H ₂ O	8,11	3996	4178,75	182,75

5. *Salicylates.*

PM	Dérivé	+K _S 10 ⁻⁶ Trouvé	+K _M 10 ⁻⁶ Trouvé	+K _M 10 ⁻⁶ Calculé	Différence entre trouvé et calculé
332,68	(C ₆ H ₄ (OH) COO) 2 Ni	12,06	4012,4		
422,68	(C ₆ H ₄ (OH) COO) 2 Ni, 5 H ₂ O	9,84	4159,3	3947,15	212,15

6. *Phtalates.*

PM	Dérivé	+K _S 10 ⁻⁶ Trouvé	+K _M 10 ⁻⁶ Trouvé	+K _M 10 ⁻⁶ Calculé	Différence entre trouvé et calculé
222,68	C ₆ H ₄ $\begin{matrix} \text{COO} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{COO} \end{matrix}$ Ni	18,11	4033		
346,68	C ₆ H ₄ $\begin{matrix} \text{COO} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{COO} \end{matrix}$ Ni, 18 H ₂ O	7,80	4264	3798,1	465,90

Le fait qu'il y a une différence sensible entre le trouvé et le calculé nous prouve que les hydrates ci-dessus mentionnés sont des combinaisons.

II. AMMINES (— K_M NH₃ = 14,49 × 10⁻⁶)

1. *Acétates.*

PM	Dérivé	+K _S 10 ⁻⁶ Trouvé	+K _M 10 ⁻⁶ Trouvé	+K _M 10 ⁻⁶ Calculé	Différence entre calculé et trouvé
176,68	(CH ₃ COO) 2 Ni	23,51	4154		
244,68	(CH ₃ COO) 2 Ni, 4 NH ₃	15,69	3839	4096,04	257,04
210,68	(CH ₃ COO) 2 Ni, 2 NH ₃	18,02	3797	4125,02	328,02

2. *Tartrates.*

PM	Dérivé	+K _S 10 ⁻⁶ Trouvé	+K _M 10 ⁻⁶ Trouvé	+K _M 10 ⁻⁶ Calculé	Différence entre calculé et trouvé
206,68	CH O H.CO O $\begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix}$ Ni	20,56	4250		
291,68	CH O H.CO O $\begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix}$ Ni, 5 NH ₃	12,35	3603	4177,55	574,55

3. Benzoates.

PM	Dérivé	+K _S 10 ⁻⁶ Trouvé	+K _M 10 ⁻⁶ Trouvé	+K _M 10 ⁻⁶ Calculé	Différence entre calculé et trouvé
300,68	(C ₆ H ₅ COO) ₂ Ni	15,11	4543		
368,68	(C ₆ H ₅ COO) ₂ Ni, 4 NH ₃	9,91	3654	4485,04	831,04
334,68	(C ₆ H ₅ COO) ₂ Ni, 2 NH ₃	11,77	3939,5	4514,02	574,52

4. Sulfanilates.

PM	Dérivé	+K _S 10 ⁻⁶ Trouvé	+K _M 10 ⁻⁶ Trouvé	+K _M 10 ⁻⁶ Calculé	Différence entre calculé et trouvé
402,68	(C ₆ H ₄ $\begin{smallmatrix} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$) ₂ Ni	10,59	4244		
504,68	(C ₆ H ₄ $\begin{smallmatrix} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$) ₂ Ni, 6 NH ₃	6,90	3480	4157,06	677,06
504,68	(C ₆ H ₄ $\begin{smallmatrix} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$) ₂ Ni, 6 NH ₃	7,01	3538	4157,06	619,06

5^a. Salicylates (ammoniés et hydratés).

PM	Dérivé	+K _S 10 ⁻⁶ Trouvé	+K _M 10 ⁻⁶ Trouvé	+K _M 10 ⁻⁶ Calculé	Différence entre calculé et trouvé
368,68	(C ₆ H ₄ (OH) COO) ₂ Ni, 2 H ₂ O	12,11	4465		
419,68	(C ₆ H ₄ (OH) COO) ₂ Ni, 3 NH ₃ , 2 H ₂ O	8,69	3647	4421,53	774,53

5^b Salicylates (ammoniés).

PM	Dérivé	+K _S 10 ⁻⁶ Trouvé	+K _M 10 ⁻⁶ Trouvé	+K _M 10 ⁻⁶ Calculé	Différence entre calculé et trouvé
332,68	(C ₆ H ₄ (OH) COO) ₂ Ni	12,06	4012,4		
383,68	(C ₆ H ₄ (OH) COO) ₂ Ni, 3 NH ₃	8,87	3403,4	3968,93	565,53

6^a *Phtalates (ammoniés et hydratés).*

PM	Dérivé	+K _S 10 ⁻⁶ Trouvé	+K _M 10 ⁻⁶ Trouvé	+K _M 10 ⁻⁶ Calculé	Différence entre trouvé et calculé
294,68	C ₆ H ₄ $\begin{matrix} \diagup \text{COO} \\ \diagdown \text{COO} \end{matrix}$ Ni, 4 H ₂ O	13,50	3979		
379,68	C ₆ H ₄ $\begin{matrix} \diagup \text{COO} \\ \diagdown \text{COO} \end{matrix}$ Ni, 5 NH ₃ , 4 H ₂ O	10,34	3926	3906,55	19,45

6^b. *Phtalates (ammoniés).*

PM	Dérivé	+K _S 10 ⁻⁶ Trouvé	+K _M 10 ⁻⁶ Trouvé	+K _M 10 ⁻⁶ Calculé	Différence entre calculé et trouvé
222,68	C ₆ H ₄ $\begin{matrix} \diagup \text{COO} \\ \diagdown \text{COO} \end{matrix}$ Ni	18,11	4033		
290,68	C ₆ H ₄ $\begin{matrix} \diagup \text{COO} \\ \diagdown \text{COO} \end{matrix}$ Ni, 4 NH ₃	11,92	3465	3975,04	510,04

Conclusion: L'étude de la susceptibilité magnétique nous démontre l'existence des combinaisons ammoniées précitées.

III. VOLUMES MOLÉCULAIRES.

1. *Méthode des densités.*

La détermination des volumes moléculaires, par la méthode des densités, nous permet de démontrer l'existence de combinaisons.

D'autres auteurs avant nous l'ont appliquée, M^{rs} Urbain et Ed. Chauvenet¹⁾ pour étudier les chlorures doubles de cuivre et d'ammonium, M^r Tonnet²⁾ pour pouvoir affirmer que des sels doubles, formés entre le Th O Cl₂ et quelques chlorures alcalins, sont des combinaisons.

Le volume moléculaire d'un corps est le quotient de son poids moléculaire divisé par sa densité.

$$v = \frac{\text{PM}}{d}$$

Soient:

- a) Pour 1 sel anhydre de Nickel A, v son volume moléculaire.
b) Pour n molécules de NH₃, v' leur volume moléculaire.

¹⁾ Urbain et Chauvenet C. R. 1913.

²⁾ Thèse de doctorat ès sciences Besançon 1918 page 25.

Envisageons d'autre part un sel ammonié A, $n \text{ NH}_3$, soit V son volume moléculaire.

Nous pouvons conclure que A, $n \text{ NH}_3$ est une combinaison

$$\text{si } V < v + v'$$

2. Mode opératoire.

La méthode du flacon a été employée. Le toluène nous a servi comme terme de comparaison. Les mesures ont été rapportées à la température de 18° et nous avons pris toutes les précautions nécessaires pour chasser l'air retenu mécaniquement par les sels.

Etalonnage des picnomètres:

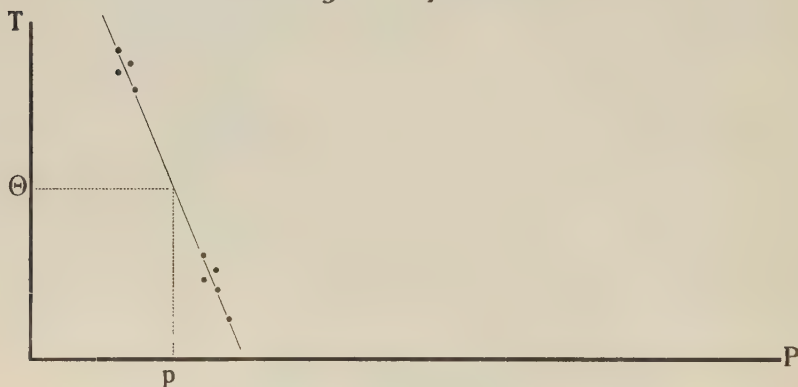


Figure 1

Dans le but de connaître exactement, à chaque température, le poids du toluène dans nos picnomètres, nous avons étalonné préalablement nos appareils.

Le mode opératoire est le suivant. Le poids du toluène a été déterminé un certain nombre de fois à des températures le plus éloigné possible les unes des autres en tenant compte du dixième de degré.

Le graphique (fig. 1), dont les coordonnées sont T (température) et P (poids du toluène dans le picnomètre rempli jusqu'au trait), nous a permis de trouver une série de points.

Nous avons adopté toutes les mesures se trouvant sur une même droite et tracé cette droite.

En fonction de Θ et de la droite il nous a été possible de trouver, au dixième de degré près, le poids p de toluène dans le picnomètre aux différentes températures.

De cette façon nous avons évité les erreurs ayant pour cause les faibles variations de température entre les déterminations, *a)* du poids du toluène, *b)* du poids du toluène + substance.

Avant de peser, nous avons laissé le liquide dans le picnomètre se tempérer, dans un endroit isolé, pendant une demi journée environ.

Résultats.

$$D \ 18^{\circ} \text{ NH}_3 = 0,6135$$

1. Acétate.

$$18^{\circ} \text{ (CH}_3 \text{ COO) } 2 \text{ Ni} \quad . \quad . \quad . \quad d = 1,705$$

$$\text{(CH}_3 \text{ COO) } 2 \text{ Ni, } 4 \text{ NH}_3 \quad . \quad d = 1,555$$

$$\text{(CH}_3 \text{ COO) } 2 \text{ Ni, } 2 \text{ NH}_3 \quad . \quad d = 1,603$$

$$a) \text{ (CH}_3 \text{ COO) } 2 \text{ Ni} \quad d = 1,705 \quad \text{PM} = 176,68 \quad v = \frac{176,68}{1,705} = 103,06$$

$$4 \text{ NH}_3 \quad d = 0,6135 \quad \text{PM} = 4 \times 17 \quad v' = \frac{68}{0,6135} = 110,84$$

$$\text{(CH}_3 \text{ COO) } 2 \text{ Ni, } 4 \text{ NH}_3 \quad d = 1,555 \quad \text{PM} = 244,68 \quad V = \frac{244,68}{1,555} = 157,4$$

$$v + v' = 213,90$$

$$V = 157,4$$

$$V < v + v' \quad \text{différence } 56,5$$

$$b) \text{ (CH}_3 \text{ COO) } 2 \text{ Ni} \quad v = 103,06$$

$$2 \text{ NH}_3 \quad d = 0,6135 \quad \text{PM} = 2 \times 17 \quad v' = \frac{34}{0,6135} = 55,42$$

$$\text{(CH}_3 \text{ COO) } 2 \text{ Ni, } 2 \text{ NH}_3 \quad d = 1,603 \quad \text{PM} = 210,68 \quad V = \frac{210,68}{1,603} = 131,4$$

$$v + v' = 158,48$$

$$V = 131,40$$

$$V < v + v' \quad \text{différence } 27,08$$

2. Tartrate.

$$18^{\circ} \begin{array}{l} \text{CH O H. COO} \\ \text{CH O H. COO} \end{array} \rangle \text{ Ni} \quad d = 2,548$$

$$\begin{array}{l} \text{CH O H. COO} \\ \text{CH O H. COO} \end{array} \rangle \text{ Ni, } 5 \text{ NH}_3 \quad d = 1,732$$

$$\begin{array}{l} \text{CH O H. COO} \searrow \\ \text{CH O H. COO} \searrow \end{array} \text{Ni} \quad d = 2,548 \text{ PM} = 206,68 \quad v = \frac{206,68}{2,548} = 81,12$$

$$5 \text{ NH}_3 \quad d = 0,6135 \text{ PM} = 5 \times 17 \quad v' = \frac{85}{0,6135} = 138,55$$

$$\begin{array}{l} \text{CH O H. COO} \searrow \\ \text{CH O H. COO} \searrow \end{array} \text{Ni, } 5 \text{ NH}_3 \quad d = 1,732 \text{ PM} = 291,68 \quad V = \frac{291,68}{1,732} = 168,4$$

$$v + v' = 219,67$$

$$V = 168,4$$

$$V < v + v' \text{ différence } 51,27$$

3. Benzoate.

$$18^\circ \text{ (C}_6\text{H}_5\text{COO)}_2 \text{Ni} \dots \dots d = 1,618$$

$$\text{(C}_6\text{H}_5\text{COO)}_2 \text{Ni, } 4 \text{ NH}_3 \dots d = 1,398$$

$$\text{(C}_6\text{H}_5\text{COO)}_2 \text{Ni, } 2 \text{ NH}_3 \dots d = 1,497$$

$$a) \text{ (C}_6\text{H}_5\text{COO)}_2 \text{Ni} \quad d = 1,618 \text{ PM} = 300,68 \quad v = \frac{300,68}{1,618} = 185,85$$

$$4 \text{ NH}_3 \quad d = 0,6135 \text{ PM} = 4 \times 17 \quad v' = \frac{68}{0,6135} = 110,84$$

$$\text{(C}_6\text{H}_5\text{COO)}_2 \text{Ni, } 4 \text{ NH}_3 \quad d = 1,398 \text{ PM} = 368,68 \quad V = \frac{368,68}{1,398} = 263,73$$

$$v + v' = 296,69$$

$$V = 263,73$$

$$V < v + v' \text{ différence } 32,96$$

$$b) \text{ (C}_6\text{H}_5\text{COO)}_2 \text{Ni} \quad d = 1,618 \quad v = 185,85$$

$$2 \text{ NH}_3 \quad d = 0,6135 \text{ PM} = 2 \times 17 \quad v' = \frac{34}{0,6135} = 55,42$$

$$\text{(C}_6\text{H}_5\text{COO)}_2 \text{Ni, } 2 \text{ NH}_3 \quad d = 1,497 \text{ PM} = 334,68 \quad V = \frac{334,68}{1,497} = 223,6$$

$$v + v' = 241,27$$

$$V = 223,60$$

$$V < v + v' \text{ différence } 17,67$$

4. Sulfanilate.

$$18^\circ \text{ (C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \searrow \text{SO}_3 \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array})_2 \text{Ni} \quad d = 1,838$$

$$\text{(C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \searrow \text{SO}_3 \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array})_2 \text{Ni, } 6 \text{ NH}_3 \quad d = 1,479$$

$$\left(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}\right)_2 \text{Ni} \quad d = 1,838 \quad \text{PM} = 402,68 \quad v = \frac{402,68}{1,838} = 219,10$$

$$6 \text{NH}_3 \quad d = 0,6135 \quad \text{PM} = 6 \times 17 \quad v' = \frac{102}{0,6135} = 166,26$$

$$\left(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}\right)_2 \text{Ni}, 6 \text{NH}_3 \quad d = 1,479 \quad \text{PM} = 504,68 \quad V = \frac{504,68}{1,479} = 341,2$$

$$v + v' = 385,36$$

$$V = 341,20$$

$$V < v + v' \quad \text{différence } 44,16$$

5. Salicylate.

a) Sels ammoniés et hydratés.

$$18^\circ \quad (\text{C}_6\text{H}_4 (\text{OH}) \text{COO})_2 \text{Ni}, 2 \text{H}_2\text{O} \quad d = 1,661$$

$$(\text{C}_6\text{H}_4 (\text{OH}) \text{COO})_2 \text{Ni}, 3 \text{NH}_3, 2 \text{H}_2\text{O} \quad d = 1,401$$

$$(\text{C}_6\text{H}_4 (\text{OH}) \text{COO})_2 \text{Ni}, 2 \text{H}_2\text{O} \quad d = 1,661 \quad \text{PM} = 368,68 \quad v = \frac{368,68}{1,661} = 222$$

$$3 \text{NH}_3 \quad d = 0,6135 \quad \text{PM} = 3 \times 17 \quad v' = \frac{51}{0,6135} = 83,13$$

$$(\text{C}_6\text{H}_4 (\text{OH}) \text{COO})_2 \text{Ni}, 3 \text{NH}_3, 2 \text{H}_2\text{O} \quad d = 1,401$$

$$\text{PM} = 419,68 \quad V = \frac{419,68}{1,401} = 299,6$$

$$v + v' = 305,13$$

$$V = 299,6$$

$$V < v + v' \quad \text{différence } 5,53.$$

b) Sels ammoniés.

$$18^\circ \quad (\text{C}_6\text{H}_4 (\text{OH}) \text{COO})_2 \text{Ni} \quad d = 1,675$$

$$(\text{C}_6\text{H}_4 (\text{OH}) \text{COO})_2 \text{Ni}, 3 \text{NH}_3 \quad d = 1,460$$

$$(\text{C}_6\text{H}_4 (\text{OH}) \text{COO})_2 \text{Ni} \quad d = 1,675 \quad \text{PM} = 332,68 \quad v = \frac{332,68}{1,675} = 198,6$$

$$3 \text{NH}_3 \quad d = 0,6135 \quad \text{PM} = 3 \times 17 \quad v' = \frac{51}{0,6135} = 83,13$$

$$(\text{C}_6\text{H}_4 (\text{OH}) \text{COO})_2 \text{Ni}, 3 \text{NH}_3 \quad d = 1,460 \quad \text{PM} = 383,68 \quad V = \frac{383,68}{1,460} = 262,8$$

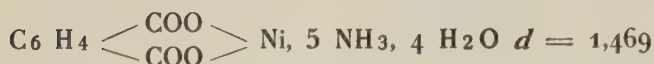
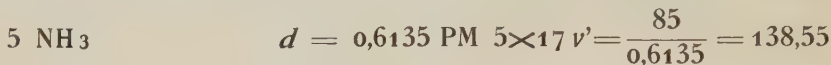
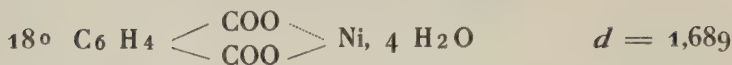
$$v + v' = 281,73$$

$$V = 262,80$$

$$V < v + v' \quad \text{différence } 18,93$$

6. Phtalate.

a) Sels ammoniés et hydratés.



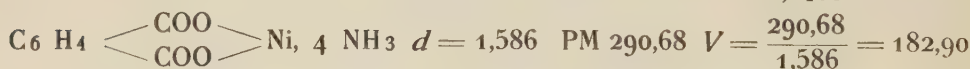
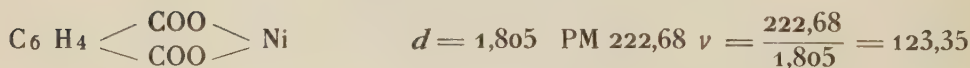
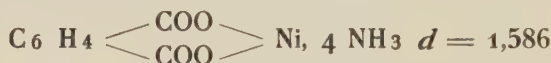
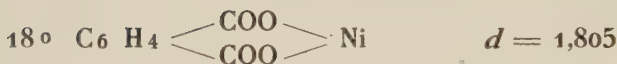
$$\text{PM } 379,68 \quad V = \frac{379,68}{1,469} = 258,49$$

$$\nu + \nu' = 313,04$$

$$V = 258,49$$

$$V < \nu + \nu' \quad \text{différence } 54,55$$

b) Sels ammoniés.



$$\nu + \nu' = 234,19$$

$$V = 182,90$$

$$V < \nu + \nu' \quad \text{différence } 49,29$$

Conclusions.

En conséquence des résultats physico-chimiques, les ammines suivantes nous apparaissent comme des combinaisons.

1. Sels ammoniés.

1 (CH₃ COO) 2 Ni, 2 NH₃ diammine de l'acétate de Ni.

(CH₃ COO) 2 Ni, 4 NH₃ tétrammine de l'acétate de Ni.

- 2 $\begin{array}{c} \text{CH O H. COO} \\ \text{CH O H. COO} \end{array} \rangle \text{Ni, 5 NH}_3$ pentammine du tartrate de Ni.
- 3 $(\text{C}_6 \text{H}_5 \text{COO})_2 \text{Ni, 2 NH}_3$ diammine du benzoate de Ni.
 $(\text{C}_6 \text{H}_5 \text{COO})_2 \text{Ni, 4 NH}_3$ tétrammine du benzoate de Ni.
- 4 $\left(\text{C}_6 \text{H}_4 \begin{array}{c} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right)_2 \text{Ni, 6 NH}_3$ hexammine du sulfanilate de Ni.
- 5 $(\text{C}_6 \text{H}_4 (\text{OH}) \text{COO})_2 \text{Ni, 3 NH}_3$ triammine du salicylate de Ni.
- 6 $\text{C}_6 \text{H}_4 \begin{array}{c} \text{COO} \\ \text{COO} \end{array} \rangle \text{Ni, 4 NH}_3$ tétrammine du phtalate de Ni.

2. Sels ammoniés et hydratés.

- 1 $(\text{C}_6 \text{H}_4 (\text{OH}) \text{COO})_2 \text{Ni, 3 NH}_3, 2 \text{H}_2\text{O}$ triammine du salicylate de Ni à $2 \text{H}_2\text{O}$.
- 2 $\text{C}_6 \text{H}_4 \begin{array}{c} \text{COO} \\ \text{COO} \end{array} \rangle \text{Ni, 5 NH}_3, 4 \text{H}_2\text{O}$ pentammine du phtalate de Ni à $4 \text{H}_2\text{O}$.



TROISIÈME CHAPITRE.

ÉTUDE DE COMBINAISONS MOINS AMMONIÉES.

PREMIÈRE PARTIE.

Dans le but de rechercher les corps moins riches en NH_3 susceptibles d'exister, ainsi qu'en vue de déterminer la température de décomposition de chacun d'eux, nous avons soumis à l'action de la chaleur le sel le plus ammonié.

1. *Acétates* $(\text{CH}_3 \text{ COO})_2 \text{ Ni}, 4 \text{ NH}_3$

1) 40° Perte de poids trouvée 6,91 %.

	Trouvé	Théorie
Perte pour 1 NH_3	6,91 %	6,95 %

Analyse:

Trouvé	Théorie pour $(\text{CH}_3 \text{ COO})_2 \text{ Ni}, 3 \text{ NH}_3$
Ni 25,54 %	Ni 25,56 %
NH_3 22,55	NH_3 22,30
$\text{CH}_3 \text{ COO}$ 51,36	$\text{CH}_3 \text{ COO}$ 51,60

D'où $(\text{CH}_3 \text{ COO})_2 \text{ Ni}, 3 \text{ NH}_3$

Poudre vert bleuâtre soluble dans l'eau. La dissolution se trouble peu à peu.

2) 50° Perte enregistrée 13,85 %

	Trouvé	Théorie
Perte pour 2 NH_3	13,85 %	13,90 %

Résultats analytiques:

Trouvé	Théorie pour $(\text{CH}_3 \text{ COO})_2 \text{ Ni}, 2 \text{ NH}_3$
Ni 27,79 %	Ni 27,85 %
NH_3 16,25	NH_3 16,14
$\text{CH}_3 \text{ COO}$ 55,88	$\text{CH}_3 \text{ COO}$ 56,01

D'où $(\text{CH}_3 \text{ COO})_2 \text{ Ni}, 2 \text{ NH}_3$

Poudre verte soluble dans l'eau. Peu à peu un trouble se manifeste.

3) 60° Perte enregistrée 20,28 %

	Trouvé	Théorie
Perte pour 3 NH_3	20,28 %	20,32 %

Dosage:

Trouvé	Théorie pour $(\text{CH}_3 \text{ COO})_2 \text{ Ni}, \text{NH}_3$
Ni 30,19 %	Ni 30,29 %
NH_3 8,63	NH_3 8,77
$\text{CH}_3 \text{ COO}$ 60,71	$\text{CH}_3 \text{ COO}$ 60,92

D'où $(\text{CH}_3 \text{ COO})_2 \text{ Ni}, \text{NH}_3$

Vert soluble dans l'eau. La dissolution se trouble peu à peu.

4) 75° sans toutefois dépasser 85° afin d'éviter la formation sel basique.

Perte trouvée 27,95 %

	Trouvé	Théorie
Perte pour 4 NH_3	27,95 %	27,83 %

Résultats analytiques:

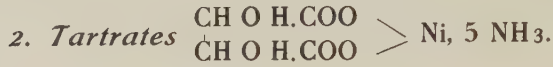
Trouvé	Théorie pour $(\text{CH}_3 \text{ COO})_2 \text{ Ni}$
Ni 33,07 %	Ni 33,20 %

D'où $(\text{CH}_3 \text{ COO})_2 \text{ Ni}$.

Poudre vert jaunâtre entièrement soluble dans l'eau.

En résumé, par action de la chaleur sur le $(\text{CH}_3 \text{ COO})_2 \text{ Ni}$,
4 NH_3 nous avons obtenu :

- 1) à 40° une triammine $(\text{CH}_3 \text{ COO})_2 \text{ Ni}$, 3 NH_3 .
- 2) à 50° une diammine $(\text{CH}_3 \text{ COO})_2 \text{ Ni}$, 2 NH_3 .
- 3) à 60° une monoammine $(\text{CH}_3 \text{ COO})_2 \text{ Ni}$, NH_3 .
- 4) à 75° - 85° l'acétate anhydre $(\text{CH}_3 \text{ COO})_2 \text{ Ni}$.

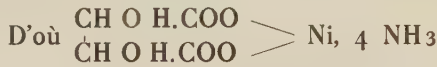


1) 30°

	Trouvé	Théorie
Perte pour 1 NH_3	5,75 %	5,80 %

Dosage :

Trouvé	Théorie pour $\begin{array}{c} \text{CH O H.COO} \\ \text{CH O H.COO} \end{array} > \text{Ni, 4 NH}_3$
Ni. 21,18 %	Ni. 21,36 %
NH_3 24,12	NH_3 24,75
CH O H.COO	CH O H.COO
CH O H.COO . . . 53,42	CH O H.COO . . . 53,88



Poudre bleue soluble dans l'eau.

2) 50°

	Trouvé	Théorie
Perte pour 2 NH_3	11,49 %	11,60 %

Analyse :

Trouvé	Théorie pour $\begin{array}{c} \text{CH O H.COO} \\ \text{CH O H.COO} \end{array} > \text{Ni, 3 NH}_3$
Ni. 22,70 %	Ni. 22,77 %
NH_3 19,83	NH_3 19,79
CH O H.COO	CH O H.COO
CH O H.COO . . . 57,26	CH O H.COO . . . 57,43



Poudre vert bleuâtre soluble dans l'eau.

3) 80°

	Trouvé	Théorie
Perte pour 3 NH ₃	17,25 %	17,40 %

Résultats analytiques:

Trouvé	Théorie pour $\begin{matrix} \text{CH O H.COO} \\ \text{CH O H.COO} \end{matrix} > \text{Ni, 2 NH}_3$
Ni. 24,07 %	Ni. 24,38 %
NH ₃ 14,14	NH ₃ 14,13
CH O H.COO	CH O H.COO
CH O H.COO . . . 60,69	CH O H.COO . . . 61,48

D'où $\begin{matrix} \text{CH O H.COO} \\ \text{CH O H.COO} \end{matrix} > \text{Ni, 2 NH}_3$

Poudre verte soluble dans l'eau.

4) 105°

	Trouvé	Théorie
Perte pour 4 NH ₃	23,39 %	23,20 %

Dosage:

Trouvé	Théorie pour $\begin{matrix} \text{CH O H.COO} \\ \text{CH O H.COO} \end{matrix} > \text{Ni, NH}_3$
Ni. 26,17 %	Ni. 26,23 %
NH ₃ 7,80	NH ₃ 7,60
CH O H.COO	CH O H.COO
CH O H.COO . . . 66,00	CH O H.COO . . . 66,16

D'où $\begin{matrix} \text{CH O H.COO} \\ \text{CH O H.COO} \end{matrix} > \text{Ni, NH}_3$

Poudre verte soluble H₂O.

5) 130°—140°

	Trouvé	Théorie
Perte pour 5 NH ₃	28,97 %	29,14 %

Trouvé	Théorie pour $\begin{matrix} \text{CH O H. COO} \\ \text{CH O H. COO} \end{matrix} > \text{Ni}$
Ni 28,30 %	Ni 28,39 %

D'où $\begin{matrix} \text{CH O H. COO} \\ \text{CH O H. COO} \end{matrix} > \text{Ni.}$

Poudre vert jaunâtre presque insoluble dans l'eau.

En résumé, nous avons obtenu les produits suivants à partir du $\begin{matrix} \text{CH O H. COO} \\ \text{CH O H. COO} \end{matrix} > \text{Ni, 5 NH}_3$. Toutes les ammines sont solubles dans l'eau, leurs dissolutions cependant s'hydrolysent peu à peu.

- | | |
|-------------------------------|--|
| 1) à 30° une tétrammine | $\begin{matrix} \text{CH O H. COO} \\ \text{CH O H. COO} \end{matrix} > \text{Ni, 4 NH}_3$ |
| 2) à 50° une triammine | $\begin{matrix} \text{CH O H. COO} \\ \text{CH O H. COO} \end{matrix} > \text{Ni, 3 NH}_3$ |
| 3) à 80° une diammine | $\begin{matrix} \text{CH O H. COO} \\ \text{CH O H. COO} \end{matrix} > \text{Ni, 2 NH}_3$ |
| 4) à 105° une monoammine | $\begin{matrix} \text{CH O H. COO} \\ \text{CH O H. COO} \end{matrix} > \text{Ni, NH}_3$ |
| 5) à 130°—140° le sel anhydre | $\begin{matrix} \text{CH O H. COO} \\ \text{CH O H. COO} \end{matrix} > \text{Ni.}$ |

3. Benzoate (C₆ H₅ COO) 2 Ni, 4 NH₃.

1) 55°

	Trouvé	Théorie
Perte pour 1 NH ₃	4,71 0/0	4,60 0/0

Dosage:

Trouvé	Théorie pour (C ₆ H ₅ COO) 2 Ni, 3 NH ₃
Ni 16,68 0/0	Ni 16,58 0/0
NH ₃ 14,50	NH ₃ 14,27
C ₆ H ₅ COO . . . 68,81	C ₆ H ₅ COO . . . 68,38

D'où (C₆ H₅ COO) 2 Ni, 3 NH₃.

Poudre vert bleuâtre peu soluble dans l'eau.

2) 65°

	Trouvé	Théorie
Perte pour 2 NH ₃	9,33 0/0	9,20 0/0

Résultats analytiques:

Trouvé	Théorie pour (C ₆ H ₅ COO) 2 Ni, 2 NH ₃
Ni 17,47 0/0	Ni 17,53 0/0
NH ₃ 10,05	NH ₃ 10,16
C ₆ H ₅ COO . . . 72,05	C ₆ H ₅ COO . . . 72,31

D'où $(C_6 H_5 COO)_2 Ni, 2 NH_3$.

Poudre verte peu soluble dans l'eau.

3) 75°

	Trouvé	Théorie
Perte pour 3 NH_3	13,75 0/0	13,80 0/0

Analyse:

Trouvé	Théorie pour $(C_6 H_5 COO)_2 Ni, NH_3$
Ni 18,40 0/0	Ni 18,47 0/0
NH_3 5,41	NH_3 5,35
$C_6 H_5 COO$ 75,89	$C_6 H_5 COO$ 76,17

D'où $(C_6 H_5 COO)_2 Ni, NH_3$

Poudre verte peu soluble dans l'eau.

4) 85° à 90°

	Trouvé	Théorie
Perte pour 4 NH_3	18,36 0/0	18,40 0/0

Dosage:

Trouvé	Théorie pour $(C_6 H_5 COO)_2 Ni$
Ni 19,47 0/0	Ni 19,51 0/0

D'où $(C_6 H_5 COO)_2 Ni$.

En résumé, voici les dérivés que nous avons obtenus à partir du $(C_6 H_5 COO)_2 Ni, 4 NH_3$. La dissolution des ammines se trouble peu à peu.

- 1) à 55° une triammine $(C_6 H_5 COO)_2 Ni, 3 NH_3$.
- 2) à 65° une diammine $(C_6 H_5 COO)_2 Ni, 2 NH_3$.
- 3) à 75° une monoammine $(C_6 H_5 COO)_2 Ni, NH_3$.
- 4) à 85°—90° le sel anhydre $(C_6 H_5 COO)_2 Ni$.

4. *Sulfanilate* $(C_6 H_4 \begin{smallmatrix} \diagup SO_3 \\ \diagdown NH_2 \end{smallmatrix})_2 Ni, 6 NH_3$.

1) 55°

	Trouvé	Théorie
Perte pour 1 NH_3	3,42 0/0	3,37 0/0

Analyse:

Trouvé	Théorie pour $(C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix})_2 Ni, 5NH_3$
Ni 12,00 0/0	Ni 12,03 0/0
NH ₃ 17,35	NH ₃ 17,43
$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$. . 70,35	$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$. . 70,54

D'où $(C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix})_2 Ni, 5 NH_3$

Poudre bleu violacé soluble dans l'eau.

2) 60°

	Trouvé	Théorie
Perte pour 2 NH ₃	6,68 0/0	6,74 0/0

Résultats analytiques:

Trouvé	Théorie pour $(C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix})_2 Ni, 4NH_3$
Ni 12,43 0/0	Ni 12,46 0/0
NH ₃ 14,52	NH ₃ 14,45
$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$. . 72,87	$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$. . 73,08

D'où $(C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix})_2 Ni, 4 NH_3$

Poudre bleu clair soluble dans l'eau.

3) 65°

	Trouvé	Théorie
Perte pour 3 NH ₃	10,20 0/0	10,11 0/0

Dosage:

Trouvé	Théorie pour $(C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix})_2 Ni, 3 NH_3$
Ni 12,88 0/0	Ni 12,93 0/0
NH ₃ 11,30	NH ₃ 11,24
$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$. . 75,48	$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$. . 75,82

D'où $\left(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}\right)_2 \text{Ni}, 3 \text{NH}_3$.

Poudre verte soluble dans l'eau.

4) 70°

Perte pour 4 NH₃ Trouvé Théorie
13,59 % 13,48 %

Analyse:

Trouvé	Théorie pour $\left(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}\right)_2 \text{Ni}, 2 \text{NH}_3$
Ni. 13,46 %	Ni. 13,44 %
NH ₃ 7,72	NH ₃ 7,78
$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$. . 78,91	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$. . 78,78 %

D'où $\left(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}\right)_2 \text{Ni}, 2 \text{NH}_3$.

Poudre verte soluble dans l'eau.

5) 75°

Perte pour 5 NH₃ Trouvé Théorie
16,90 % 16,85 %

Résultats analytiques:

Trouvé	Théorie pour $\left(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}\right)_2 \text{Ni}, \text{NH}_3$
Ni 13,90 %	Ni 13,98 %
NH ₃ 4,20	NH ₃ 4,05
$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$. . 81,48	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$. . 81,96

D'où $\left(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}\right)_2 \text{Ni}, \text{NH}_3$.

Poudre vert jaunâtre soluble dans l'eau.

6) 80° — 85°

Perte pour 6 NH₃ Trouvé Théorie
20,31 % 20,22 %

Analyse:

Trouvé	Théorie pour $\left(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{smallmatrix}\right)_2 \text{Ni}$
Ni 14,75 %	Ni 14,68 %



Poudre vert clair soluble dans l'eau.

En résumé à partir du $\left(\text{C}_6 \text{H}_4 \begin{array}{l} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right)_2 \text{Ni}$, 6 NH_3 nous avons obtenu par action de la chaleur: (La dissolution de ces amines, claire au début, se trouble peu à peu).

- 1) à 55° une pentammine $\left(\text{C}_6 \text{H}_4 \begin{array}{l} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right)_2 \text{Ni}$, 5 NH_3 .
- 2) à 60° une tétrammine $\left(\text{C}_6 \text{H}_4 \begin{array}{l} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right)_2 \text{Ni}$, 4 NH_3 .
- 3) à 65° une triammine $\left(\text{C}_6 \text{H}_4 \begin{array}{l} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right)_2 \text{Ni}$, 3 NH_3 .
- 4) à 70° une diammine $\left(\text{C}_6 \text{H}_4 \begin{array}{l} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right)_2 \text{Ni}$, 2 NH_3 .
- 5) à 75° une monoammine $\left(\text{C}_6 \text{H}_4 \begin{array}{l} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right)_2 \text{Ni}$, NH_3 .
- 6) à 80°—85° le sel anhydre $\left(\text{C}_6 \text{H}_4 \begin{array}{l} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right)_2 \text{Ni}$.

5. *Salicylates* $\left(\text{C}_6 \text{H}_4 (\text{OH}) \text{COO} \right)_2 \text{Ni}$, 3 NH_3 .

à 70°—75° perte 13,37 %.

	Trouvé	Théorie
Perte pour 3 NH_3	13,37 %	13,29 %

Dosage:

Trouvé	Théorie pour $\left(\text{C}_6 \text{H}_4 (\text{OH}) \text{COO} \right)_2 \text{Ni}$
Ni. 17,67 %	Ni. 17,64 %

D'où $\left(\text{C}_6 \text{H}_4 (\text{OH}) \text{COO} \right)_2 \text{Ni}$.

Conclusion: à 70°—75° le salicylate perd ses 3 molécules de NH_3 et devient anhydre.

6. *Phtalate* $\text{C}_6 \text{H}_4 \begin{array}{l} \text{COO} \\ \text{COO} \end{array} \text{Ni}$, 4 NH_3 .

A 100° le phtalate ammonié a perdu 23,50 %.

	Trouvé	Théorie
Perte pour 4 NH_3	23,50 %	23,39 %

Résultats analytiques:

Trouvé	Théorie pour $C_6 H_4 \begin{smallmatrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{smallmatrix} Ni$
Ni 26,29 %	Ni 26,35 %
Soit $C_6 H_4 \begin{smallmatrix} \text{COO} \\ \text{COO} \end{smallmatrix} Ni$.	

Conclusion: à 100° le phtalate à 4 NH_3 perd son ammoniac et devient anhydre.

DEUXIÈME PARTIE.

ÉTUDE PHYSICO-CHIMIQUE.

I. Étude thermochimique des acétates.

Chaleurs de dissolution:

	Trouvé
$(CH_3 COO)_2 Ni$	13 ^C ,52
$(CH_3 COO)_2 Ni, NH_3$	13 ^C ,70
$(CH_3 COO)_2 Ni, 2 NH_3$	13 ^C ,90
$(CH_3 COO)_2 Ni, 3 NH_3$	14 ^C ,46
$(CH_3 COO)_2 Ni, 4 NH_3$	15 ^C ,34

1. *Thermochimie du $(CH_3 COO)_2 Ni, NH_3$.*

$(CH_3 COO)_2 Ni$ dissout	13 ^C ,32
NH_3 „	8 ^C ,80
$CH_3 COO NH_4$ „	12,00
Total	34 ^C ,32

Chaleur de dissolution du $(CH_3 COO)_2 Ni, NH_3$. . 13^C,70

Chaleur de formation (fixation de NH_3 sur $(CH_3 COO)_2 Ni$):

$$34,32 - 13,70 = 20^C,62.$$

D'où chaleur de fixation de la première molécule de $NH_3 = 20^C,62$

2. *Thermochimie du* $(\text{CH}_3 \text{ COO})_2 \text{ Ni}$, 2 NH_3 .

$(\text{CH}_3 \text{ COO})_2 \text{ Ni}$ dissout	13 ^C ,52
2 NH_3 „	17 ^C ,60
2 $\text{CH}_3 \text{ COO NH}_4$ „	24 ^C ,00
Total	55 ^C ,12

Chaleur de dissolution du $(\text{CH}_3 \text{ COO})_2 \text{ Ni}$, 2 NH_3 13^C,90

Chaleur de formation (fixation de 2 NH_3 sur $(\text{CH}_3 \text{ COO})_2 \text{ Ni}$):
55,12 — 13,90 = 41^C,22.

Soit en moyenne pour 1 NH_3 41^C,22:2 = 20^C,61.

Chaleur de fixation de la 2^e molécule de NH_3
41,22 — 20,62 = 20^C,60.

3. *Thermochimie du* $(\text{CH}_3 \text{ COO})_2 \text{ Ni}$, 3 NH_3 .

$(\text{CH}_3 \text{ COO})_2 \text{ Ni}$ dissout	13 ^C ,52
3 NH_3 „	26 ^C ,40
3 $\text{CH}_3 \text{ COO NH}_4$ „	36 ^C ,00
Total	75 ^C ,92

Chaleur de dissolution du $(\text{CH}_3 \text{ COO})_2 \text{ Ni}$, 3 NH_3 14^C,46

Chaleur de fixation de 3 NH_3 sur $(\text{CH}_3 \text{ COO})_2 \text{ Ni}$:
75,92 — 15,46 = 61^C,46.

Soit en moyenne pour 1 NH_3 61,46:3 = 20^C,48.

Chaleur de fixation de la 3^e molécule de NH_3
61,46 — 41,22 = 20^C,24

4. *Thermochimie du* $(\text{CH}_3 \text{ COO})_2 \text{ Ni}$, 4 NH_3 .

$(\text{CH}_3 \text{ COO})_2 \text{ Ni}$ dissout	13 ^C ,52
4 NH_3 „	35 ^C ,20
4 $\text{CH}_3 \text{ COO NH}_4$ „	48 ^C ,00
Total	96 ^C ,72

Chaleur de dissolution du $(\text{CH}_3 \text{ COO})_2 \text{ Ni}$, 4 NH_3 15^C,34

Chaleur de formation (fixation de 4 NH_3 sur $(\text{CH}_3 \text{ COO})_2 \text{ Ni}$):
96^C,72 — 15^C,34 = 81^C,38.

Soit en moyenne pour 1 NH_3 81^C,38:4 = 20^C,34.

Chaleur de fixation de la 4^e molécule de NH_3
81,38 — 61,46 = 19^C,92

Résumé.

Chaleur de fixation de la	1 ^{re}	molécule de NH_3	. . .	20 ^C ,62
"	"	"	"	2 ^e " " " . . . 20 ^C ,60
"	"	"	"	3 ^e " " " . . . 20 ^C ,24
"	"	"	"	4 ^e " " " . . . 19 ^C ,92

En résumé: L'examen des résultats thermochimiques fait ressortir nettement que la chaleur de fixation de chacune des 4 molécules d'ammoniac est sensiblement égale (aux erreurs d'expérience près). Ce fait ne nous permet pas d'affirmer que les sels moins ammoniés soient des combinaisons.

Par contre, les acétates ammoniés à 4 NH_3 et à 2 NH_3 (obtenu à partir du $(\text{CH}_3 \text{ COO})_2 \text{Ni}$) doivent certainement être considérés comme des combinaisons.

II. Étude du magnétisme et des volumes moléculaires.

1) En dressant les tableaux qui figurent à la suite et qui mettent en évidence les variations de la susceptibilité magnétique ainsi que les différences entre le trouvé et le calculé nous nous sommes laissé guider par les considérations suivantes.

Soient:

- a) A un sel anhydre de nickel dont K_M a été mesurée.
- b) A, NH_3 un sel ammonié dont K_M a été mesurée.

La susceptibilité calculée sera égale à K_M de A + K_M de ($-\text{NH}_3$).

D'où pour une série:

K_M Trouvé	K_M Calculé	Différence entre calculé et trouvé (ou inversément)
A		
A, NH_3	A + NH_3	x
A, 2 NH_3	A, NH_3 + NH_3	x'
A, 3 NH_3	A, 2 NH_3 + NH_3	x''
A, 4 NH_3	A, 3 NH_3 + NH_3	x'''

2) Dans nos calculs de volumes moléculaires nous avons également tenu compte chaque fois de l'influence apportée par 1 molécule de NH_3 à partir du sel anhydre.

I. ACÉTATES.

Susceptibilités magnétiques.

PM	Dérivés ammoniés	+K _S 10 ⁻⁶ Trouvé	+K _M 10 ⁻⁶ Trouvé	+K _M 10 ⁻⁶ Calculé	Différence entre calculé et trouvé	Température à laquelle sel a été obtenu
176,68	(CH ₃ COO) ₂ Ni	23,51	4154			750-85
193,68	(CH ₃ COO) ₂ Ni, NH ₃	20,25	3922,5	4139,51	217,01	600
210,68	(CH ₃ COO) ₂ Ni, 2 NH ₃	18,34	3864	3908,51	44,51	500
227,68	(CH ₃ COO) ₂ Ni, 3 NH ₃	16,93	3855	3849,51	-5,49	400
244,68	(CH ₃ COO) ₂ Ni, 4 NH ₃	15,69	3839	3830,51	-8,49	

Volumes moléculaires.

Densités à 18°.

	Densité
(CH ₃ COO) ₂ Ni	1,705
(CH ₃ COO) ₂ Ni, NH ₃	1,646
(CH ₃ COO) ₂ Ni, 2 NH ₃	1,603
(CH ₃ COO) ₂ Ni, 3 NH ₃	1,574
(CH ₃ COO) ₂ Ni, 4 NH ₃	1,555

$$1) \text{ (CH}_3\text{ COO)}_2\text{ Ni} \quad d = 1,705 \quad \text{PM } 176,68 \quad v = \frac{176,68}{1,705} = 103,60$$

$$\text{NH}_3 \quad d = 0,6135 \quad \text{PM } 17,00 \quad v' = \frac{17}{0,6135} = 27,71$$

$$\text{(CH}_3\text{ COO)}_2\text{ Ni, NH}_3 \quad d = 1,646 \quad \text{PM } 193,68 \quad V = \frac{193,68}{1,646} = 117,70$$

$$v + v' = 131,31$$

$$V = 117,70$$

$$\text{d'où } V < v + v' \quad \text{différence } 13,61$$

$$2) \text{ (CH}_3\text{ COO)}_2\text{ Ni, NH}_3 \quad d = 1,646 \quad \text{PM } 193,68 \quad v = \frac{193,68}{1,646} = 117,70$$

$$\text{NH}_3 \quad d = 0,6135 \quad v' = 27,71$$

$$\text{(CH}_3\text{ COO)}_2\text{ Ni, 2 NH}_3 \quad d = 1,603 \quad \text{PM } 210,68 \quad V = \frac{210,68}{1,603} = 131,4$$

$$v + v' = 145,41$$

$$V = 131,4$$

$$\text{d'où } V < v + v' \quad \text{différence } 14,01$$

$$3) \begin{array}{l} (\text{CH}_3 \text{ COO})_2 \text{ Ni}, 2 \text{ NH}_3 \\ \text{NH}_3 \end{array} \quad d = 1,603 \text{ PM } 210,68 \quad v = \frac{210,68}{1,603} = 131,4$$

$$v' = 27,71$$

$$(\text{CH}_3 \text{ COO})_2 \text{ Ni}, 3 \text{ NH}_3 \quad d = 1,574 \text{ PM } 227,68 \quad V = \frac{227,68}{1,574} = 144,7$$

$$v + v' = 159,11$$

$$V = 144,70$$

$$\text{d'où } V < v + v' \text{ différence } 14,41$$

$$4) \begin{array}{l} (\text{CH}_3 \text{ COO})_2 \text{ Ni}, 3 \text{ NH}_3 \\ \text{NH}_3 \end{array} \quad d = 1,574 \text{ PM } 227,68 \quad v = \frac{227,68}{1,574} = 144,7$$

$$v' = 27,71$$

$$(\text{CH}_3 \text{ COO})_2 \text{ Ni}, 4 \text{ NH}_3 \quad d = 1,555 \text{ PM } 244,68 \quad V = \frac{244,68}{1,555} = 157,40$$

$$v + v' = 172,41$$

$$V = 157,40$$

$$\text{d'où } V < v + v' \text{ différence } 15,01$$

La différence entre le trouvé et le calculé pour le magnétisme, les volumes moléculaires et les variations de couleur pourraient indiquer que nous sommes en présence de combinaisons.

Toutefois la thermochimie et les faibles écarts de température entre chaque corps démontreraient plutôt l'inexistence de ces sels.

Nous remarquons également pour les volumes moléculaires que les différences $(v + v') - V$ sont sensiblement égales; elles varient entre 13,61 et 15,01.

En résumé; seuls les acétates ammoniés à 4 NH_3 et à 2 NH_3 (obtenu à partir du $(\text{CH}_3 \text{ COO})_2 \text{ Ni}$) nous apparaissent comme des combinaisons.

II. TARTRATES.

Susceptibilités magnétiques.

PM	Dérivés ammoniés	$+K_S 10^{-6}$ Trouvé	$+K_M 10^{-6}$ Trouvé	$+K_M 10^{-6}$ Calculé	Différence entre calculé et trouvé	Température à laquelle le sel a été obtenu
206,68	$\begin{matrix} \text{CH O H. COO} \\ \text{CH O H. COO} \end{matrix} \rangle \text{Ni}$	20,56	4250			130°—140°
223,68	$\begin{matrix} \text{CH O H. COO} \\ \text{CH O H. COO} \end{matrix} \rangle \text{Ni, NH}_3$	16,84	3767	4235,51	468,51	105°
240,68	$\begin{matrix} \text{CH O H. COO} \\ \text{CH O H. COO} \end{matrix} \rangle \text{Ni, 2 NH}_3$	15,33	3682	3752,51	70,51	80°
257,68	$\begin{matrix} \text{CH O H. COO} \\ \text{CH O H. COO} \end{matrix} \rangle \text{Ni, 3 NH}_3$	14,79	3725	3667,51	—47,49	50°
274,68	$\begin{matrix} \text{CH O H. COO} \\ \text{CH O H. COO} \end{matrix} \rangle \text{Ni, 4 NH}_3$	13,78	3785	3710,51	—74,49	30°
291,68	$\begin{matrix} \text{CH O H. COO} \\ \text{CH O H. COO} \end{matrix} \rangle \text{Ni, 5 NH}_3$	12,35	3603	3770,51	167,51	

Volumes moléculaires.

Densités à 18°.

	Densité
$\begin{matrix} \text{CH O H. COO} \\ \text{CH O H. COO} \end{matrix} \rangle \text{Ni}$	2,548
$\begin{matrix} \text{CH O H. COO} \\ \text{CH O H. COO} \end{matrix} \rangle \text{Ni, NH}_3$	2,153
$\begin{matrix} \text{CH O H. COO} \\ \text{CH O H. COO} \end{matrix} \rangle \text{Ni, 2 NH}_3$	1,902
$\begin{matrix} \text{CH O H. COO} \\ \text{CH O H. COO} \end{matrix} \rangle \text{Ni, 3 NH}_3$	1,842
$\begin{matrix} \text{CH O H. COO} \\ \text{CH O H. COO} \end{matrix} \rangle \text{Ni, 4 NH}_3$	1,797
$\begin{matrix} \text{CH O H. COO} \\ \text{CH O H. COO} \end{matrix} \rangle \text{Ni, 5 NH}_3$	1,732

1) $\begin{matrix} \text{CH O H. COO} \\ \text{CH O H. COO} \end{matrix} \rangle \text{Ni, NH}_3$ $d = 2,548$ PM 206,68 $\nu = \frac{206,68}{2,548} = 81,12$
 $d = 0,6135$ $\nu' = 27,71$
 $\begin{matrix} \text{CH O H. COO} \\ \text{CH O H. COO} \end{matrix} \rangle \text{Ni, NH}_3$ $d = 2,153$ PM 223,68 $V = \frac{223,68}{2,153} = 103,9$

$$\nu + \nu' = 108,83$$

$$V = 103,9$$

$$V < \nu + \nu' \text{ différence } 4,93$$

$$2) \begin{array}{c} \text{CH O H. COO} \\ \text{CH O H. COO} \end{array} \begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \text{NH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{Ni, NH}_3 \\ \text{Ni, NH}_3 \end{array} d = 2,153 \text{ PM } 223,68 \quad \nu = \frac{223,68}{2,153} = 103,9$$

$$\nu' = 27,71$$

$$\begin{array}{c} \text{CH O H. COO} \\ \text{CH O H. COO} \end{array} \begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \text{NH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{Ni, 2 NH}_3 \\ \text{Ni, 2 NH}_3 \end{array} d = 1,902 \text{ PM } 240,68 \quad V = \frac{240,68}{1,902} = 126,6$$

$$\nu + \nu' = 131,61$$

$$V = 126,6$$

$$V < \nu + \nu' \text{ différence } 5,01$$

$$3) \begin{array}{c} \text{CH O H. COO} \\ \text{CH O H. COO} \end{array} \begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \text{NH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{Ni, 2 NH}_3 \\ \text{Ni, 2 NH}_3 \end{array} d = 1,902 \text{ PM } 240,68 \quad \nu = \frac{240,68}{1,902} = 126,6$$

$$\nu' = 27,71$$

$$\begin{array}{c} \text{CH O H. COO} \\ \text{CH O H. COO} \end{array} \begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \text{NH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{Ni, 3 NH}_3 \\ \text{Ni, 3 NH}_3 \end{array} d = 1,842 \text{ PM } 257,68 \quad V = \frac{257,68}{1,842} = 139,9$$

$$\nu + \nu' = 154,31$$

$$V = 139,9$$

$$V < \nu + \nu' \text{ différence } 14,41$$

$$4) \begin{array}{c} \text{CH O H. COO} \\ \text{CH O H. COO} \end{array} \begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \text{NH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{Ni, 3 NH}_3 \\ \text{Ni, 3 NH}_3 \end{array} d = 1,842 \text{ PM } 257,68 \quad \nu = \frac{257,68}{1,842} = 139,9$$

$$\nu' = 27,71$$

$$\begin{array}{c} \text{CH O H. COO} \\ \text{CH O H. COO} \end{array} \begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \text{NH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{Ni, 4 NH}_3 \\ \text{Ni, 4 NH}_3 \end{array} d = 1,797 \text{ PM } 274,68 \quad V = \frac{274,68}{1,797} = 152,9$$

$$\nu + \nu' = 167,61$$

$$V = 152,9$$

$$V < \nu + \nu' \text{ différence } 14,71$$

$$5) \begin{array}{c} \text{CH O H. COO} \\ \text{CH O H. COO} \end{array} \begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \text{NH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{Ni, 4 NH}_3 \\ \text{Ni, 4 NH}_3 \end{array} d = 1,797 \text{ PM } 274,68 \quad \nu = \frac{274,68}{1,797} = 152,9$$

$$\nu' = 27,71$$

$$\begin{array}{c} \text{CH O H. COO} \\ \text{CH O H. COO} \end{array} \begin{array}{c} \text{NH}_3 \\ \text{NH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{Ni, 5 NH}_3 \\ \text{Ni, 5 NH}_3 \end{array} d = 1,732 \text{ PM } 291,68 \quad V = \frac{291,68}{1,732} = 168,4$$

$$\nu + \nu' = 180,61$$

$$V = 168,40$$

$$V < \nu + \nu' \text{ différence } 12,21$$

Magnétisme, volumes moléculaires et coloration différente indiqueraient l'existence de ces sels.

Les écarts de température entre chaque molécule de NH_3 étant appréciables, les 5 tartrates pourraient exister.

Les différences $(\nu + \nu') - V$ pour les volumes moléculaires varient également sensiblement de 4,93 à 14,71.

III. BENZOATES.

Susceptibilités magnétiques.

PM	Dérivés ammoniés	$+K_S 10^{-6}$ Trouvé	$+K_M 10^{-6}$ Trouvé	$+K_M 10^{-6}$ Calculé	Différence entre calculé et trouvé	Température à laquelle le sel a été obtenu
300,68	$(\text{C}_6 \text{H}_5 \text{COO})_2 \text{Ni}$	15,11	4543	.		85°-90°
317,68	$(\text{C}_6 \text{H}_5 \text{COO})_2 \text{Ni}, \text{NH}_3$	12,64	4016	4528,51	512,51	75°
334,68	$(\text{C}_6 \text{H}_5 \text{COO})_2 \text{Ni}, 2 \text{NH}_3$	11,91	3984	4001,51	17,51	65°
351,68	$(\text{C}_6 \text{H}_5 \text{COO})_2 \text{Ni}, 3 \text{NH}_3$	10,96	3854	3969,51	115,51	55°
368,68	$(\text{C}_6 \text{H}_5 \text{COO})_2 \text{Ni}, 4 \text{NH}_3$	9,91	3654	3839,51	185,51	

Volumes moléculaires.

Densités à 18°.

	Densité
$(\text{C}_6 \text{H}_5 \text{COO})_2 \text{Ni}$	1,618
$(\text{C}_6 \text{H}_5 \text{COO})_2 \text{Ni}, \text{NH}_3$	1,550
$(\text{C}_6 \text{H}_5 \text{COO})_2 \text{Ni}, 2 \text{NH}_3$	1,497
$(\text{C}_6 \text{H}_5 \text{COO})_2 \text{Ni}, 3 \text{NH}_3$	1,446
$(\text{C}_6 \text{H}_5 \text{COO})_2 \text{Ni}, 4 \text{NH}_3$	1,398

$$\begin{aligned}
 1) (\text{C}_6 \text{H}_5 \text{COO})_2 \text{Ni}, \quad d &= 1,618 \quad \text{PM } 300,68 \quad \nu = \frac{300,68}{1,618} = 185,85 \\
 \text{NH}_3 \quad d &= 0,6135 \quad \text{PM } 17 \quad \nu' = 27,71 \\
 (\text{C}_6 \text{H}_5 \text{COO})_2 \text{Ni}, \text{NH}_3 \quad d &= 1,550 \quad \text{PM } 317,68 \quad V = \frac{317,68}{1,550} = 205,00 \\
 \nu + \nu' &= 213,56 \\
 V &= 205,00 \\
 V < \nu + \nu' &\text{ différence } 8,56
 \end{aligned}$$

$$2) (\text{C}_6 \text{H}_5 \text{COO})_2 \text{Ni}, \text{NH}_3 \quad d = 1,550 \text{ PM } 317,68 \quad \nu = \frac{317,68}{1,550} = 205$$

$$\text{NH}_3 \quad \nu' = 27,71$$

$$(\text{C}_6 \text{H}_5 \text{COO})_2 \text{Ni}, 2 \text{NH}_3 \quad d = 1,497 \text{ PM } 334,68 \quad V = \frac{334,68}{1,497} = 223,6$$

$$\nu + \nu' = 232,71$$

$$V = 223,60$$

$$V < \nu + \nu' \text{ différence } 9,11$$

$$3) (\text{C}_6 \text{H}_5 \text{COO})_2 \text{Ni}, 2 \text{NH}_3 \quad d = 1,497 \text{ PM } 334,68 \quad \nu = \frac{334,68}{1,497} = 223,6$$

$$\text{NH}_3 \quad \nu' = 27,71$$

$$(\text{C}_6 \text{H}_5 \text{COO})_2 \text{Ni}, 3 \text{NH}_3 \quad d = 1,446 \text{ PM } 351,68 \quad V = \frac{351,68}{1,446} = 243,55$$

$$\nu + \nu' = 251,31$$

$$V = 243,55$$

$$V < \nu + \nu' \text{ différence } 7,76$$

$$4) (\text{C}_6 \text{H}_5 \text{COO})_2 \text{Ni}, 3 \text{NH}_3 \quad d = 1,446 \text{ PM } 351,68 \quad \nu = \frac{351,68}{1,446} = 243,55$$

$$\text{NH}_3 \quad \nu' = 27,71$$

$$(\text{C}_6 \text{H}_5 \text{COO})_2 \text{Ni}, 4 \text{NH}_3 \quad d = 1,398 \text{ PM } 368,68 \quad V = \frac{368,68}{1,398} = 263,73$$

$$\nu + \nu' = 271,26$$

$$V = 263,73$$

$$V < \nu + \nu' \text{ différence } 7,53$$

Magnétisme, densités et coloration différente indiqueraient l'existence de ces sels.

Toutefois les différentes molécules de NH_3 se dégagent à des températures trop voisines pour pouvoir affirmer que ce sont des combinaisons.

Les différences de volumes moléculaires $(\nu + \nu') - V$ varient très peu de 7,53 à 9,11.

Seuls existeraient les sels à 4 NH_3 et à 2 NH_3 (obtenu à partir du $(\text{C}_6 \text{H}_5 \text{COO})_2 \text{Ni}$).

IV. SULFANILATES.

Susceptibilités magnétiques.

PM	Dérivés ammoniées	+ K _S 10 ⁻⁶ Trouvé	+ K _M 10 ⁻⁶ Trouvé	+ K _M 10 ⁻⁶ Calculé	Différence entre calculé et trouvé	Température à laquelle le sel a été obtenu
402,68	(C ₆ H ₄ < SO ₃ NH ₂) 2 Ni	10,54	4244			80° - 85°
419,68	(C ₆ H ₄ < SO ₃ NH ₂) 2 Ni, NH ₃	9,62	4037,5	4229,51	192,01	75°
436,68	(C ₆ H ₄ < SO ₃ NH ₂) 2 Ni, 2 NH ₃	9,14	3964	4023,01	59,01	70°
453,68	(C ₆ H ₄ < SO ₃ NH ₂) 2 Ni, 3 NH ₃	8,65	3929	3949,51	20,51	65°
470,68	(C ₆ H ₄ < SO ₃ NH ₂) 2 Ni, 4 NH ₃	8,20	3860	3976,51	116,51	60°
487,68	(C ₆ H ₄ < SO ₃ NH ₂) 2 Ni, 5 NH ₃	7,55	3682	3845,51	163,51	55°
504,68	(C ₆ H ₄ < SO ₃ NH ₂) 2 Ni, 6 NH ₃	6,90	3480	3667,51	187,51	

Volumes moléculaires.

Densités à 18°.

	Densité
(C ₆ H ₄ < SO ₃ NH ₂) 2 Ni	1,838
(C ₆ H ₄ < SO ₃ NH ₂) 2 Ni, NH ₃	1,772
(C ₆ H ₄ < SO ₃ NH ₂) 2 Ni, 2 NH ₃	1,713
(C ₆ H ₄ < SO ₃ NH ₂) 2 Ni, 3 NH ₃	1,649
(C ₆ H ₄ < SO ₃ NH ₂) 2 Ni, 4 NH ₃	1,593
(C ₆ H ₄ < SO ₃ NH ₂) 2 Ni, 5 NH ₃	1,533
(C ₆ H ₄ < SO ₃ NH ₂) 2 Ni, 6 NH ₃	1,479

$$1) \left(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right)_2 \text{Ni} \quad d = 1,838 \text{ PM } 402,68 \quad \nu = \frac{402,68}{1,838} = 219,1$$

$$\text{NH}_3 \quad d = 0,6135 \text{ PM } 17 \quad \nu' = \frac{17}{0,6135} = 27,71$$

$$\left(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right)_2 \text{Ni}, \text{NH}_3 \quad d = 1,772 \text{ PM } 419,68 \quad V = \frac{419,68}{1,772} = 236,9$$

$$\nu + \nu' = 246,81$$

$$V = 236,9$$

$$V < \nu + \nu' \quad \text{différence } 9,91$$

$$2) \left(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right)_2 \text{Ni}, \text{NH}_3 \quad d = 1,772 \text{ PM } 419,68 \quad \nu = \frac{419,68}{1,772} = 236,9$$

$$\text{NH}_3 \quad d = 0,6135 \text{ PM } 17 \quad \nu' = \frac{17}{0,6135} = 27,71$$

$$\left(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right)_2 \text{Ni}, 2 \text{NH}_3 \quad d = 1,713 \text{ PM } 436,68 \quad V = \frac{436,68}{1,713} = 254,9$$

$$\nu + \nu' = 264,61$$

$$V = 254,9$$

$$V < \nu + \nu' \quad \text{différence } 9,71$$

$$3) \left(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right)_2 \text{Ni}, 2 \text{NH}_3 \quad d = 1,713 \text{ PM } 436,68 \quad \nu = \frac{436,68}{1,713} = 254,9$$

$$\text{NH}_3 \quad d = 0,6135 \text{ PM } 17 \quad \nu' = \frac{17}{0,6135} = 27,71$$

$$\left(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right)_2 \text{Ni}, 3 \text{NH}_3 \quad d = 1,649 \text{ PM } 453,68 \quad V = \frac{453,68}{1,649} = 275,1$$

$$\nu + \nu' = 282,61$$

$$V = 275,1$$

$$V < \nu + \nu' \quad \text{différence } 7,51$$

$$4) \left(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right)_2 \text{Ni}, 3 \text{NH}_3 \quad d = 1,649 \text{ PM } 453,68 \quad \nu = \frac{453,68}{1,649} = 275,1$$

$$\text{NH}_3 \quad d = 0,6135 \text{ PM } 17 \quad \nu' = \frac{17}{0,6135} = 27,71$$

$$\left(\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{SO}_3 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right)_2 \text{Ni}, 4 \text{NH}_3 \quad d = 1,593 \text{ PM } 470,68 \quad V = \frac{470,68}{1,593} = 295,5$$

$$\nu + \nu' = 302,81$$

$$V = 295,5$$

$$V < \nu + \nu' \quad \text{différence } 7,31$$

$$5) \left(\text{C}_6 \text{H}_4 \begin{array}{c} \text{SO}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array} \right)_2 \text{Ni}, 4 \text{NH}_3 \quad d = 1,593 \quad \text{PM } 470,68 \quad \nu = \frac{470,68}{1,593} = 295,5$$

$$\text{NH}_3 \quad d = 0,6135 \quad \text{PM } 17 \quad \nu' = \frac{17}{0,6135} = 27,71$$

$$\left(\text{C}_6 \text{H}_4 \begin{array}{c} \text{SO}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array} \right)_2 \text{Ni}, 5 \text{NH}_3 \quad d = 1,533 \quad \text{PM } 487,68 \quad V = \frac{487,68}{1,533} = 318,1$$

$$\nu + \nu' = 322,39$$

$$V = 318,10$$

$$V < \nu + \nu' \quad \text{différence } 4,29$$

$$6) \left(\text{C}_6 \text{H}_4 \begin{array}{c} \text{SO}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array} \right)_2 \text{Ni}, 5 \text{NH}_3 \quad d = 1,533 \quad \text{PM } 487,68 \quad \nu = \frac{487,68}{1,533} = 318,1$$

$$\text{NH}_3 \quad d = 0,6135 \quad \text{PM } 17 \quad \nu' = \frac{17}{0,6135} = 27,71$$

$$\left(\text{C}_6 \text{H}_4 \begin{array}{c} \text{SO}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array} \right)_2 \text{Ni}, 6 \text{NH}_3 \quad d = 1,479 \quad \text{PM } 504,68 \quad V = \frac{504,68}{1,479} = 341,2$$

$$\nu + \nu' = 345,81$$

$$V = 341,2$$

$$V < \nu + \nu' \quad \text{différence } 4,61$$

Le magnétisme, les volumes moléculaires et la coloration différente indiqueraient l'existence des sulfanilates.

Les différences de volumes moléculaires $(\nu + \nu') - V$ varient entre 4,29 et 9,91.

Étant donné les écarts trop faibles de température entre le dégagement des différentes molécules de NH_3 , nous ne pouvons considérer les sulfanilates ammoniés comme des combinaisons.

Seul existerait le sel à 6 NH_3 obtenu à partir du sel hydraté et du sulfanilate anhydre.



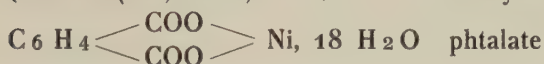
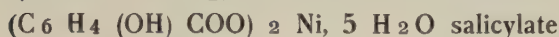
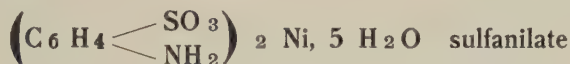
Conclusions.

En résumé:

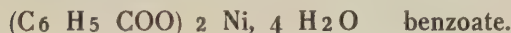
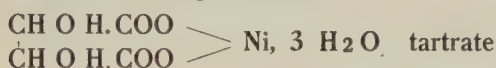
1) Nous avons préparé une série d'hydrates.

a) Certains n'ont pas encore été signalés.

Ce sont:



b) D'autres ont été peu étudiés:



c) Le $(\text{CH}_3 \text{COO})_2 \text{Ni}, 4 \text{H}_2\text{O}$ a seul été préparé.

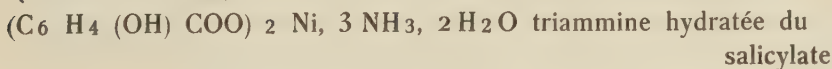
2) A partir des hydrates, nous avons obtenu tous les sels anhydres correspondants et les deux sels moins hydratés suivants.

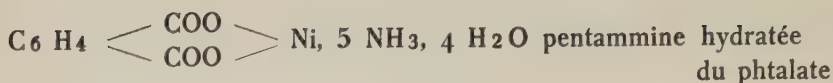


Nous avons étudié la susceptibilité magnétique des hydrates. Les résultats obtenus nous démontrent que ce sont des combinaisons.

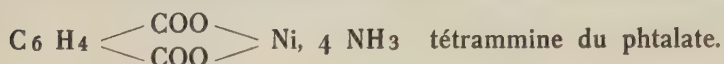
3) A partir du sel hydraté d'une part, d'autre part à partir du sel anhydre nous avons obtenu les ammines suivantes:

a) à partir du sel hydraté:





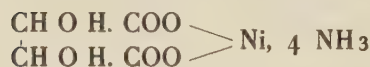
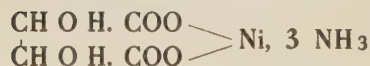
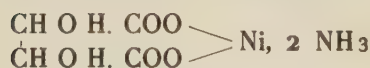
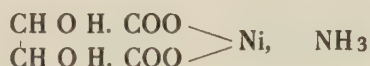
b) à partir du sel anhydre:



La thermochimie (pour les acétates), le magnétisme et les volumes moléculaires pour tous les sels nous démontrent l'existence des combinaisons ammoniées précitées.

4) Par action de la chaleur, en serrant de très près la température, nous avons obtenu des dérivés moins ammoniés dont nous avons fait l'étude thermochimique (acétates), du magnétisme et des volumes moléculaires pour toutes les séries.

a) Les tatrates ammoniés suivants pourraient être des combinaisons.



b) Pour les autres sels moins ammoniés, étant donné que les températures auxquelles les différentes molécules de NH_3 se dégagent sont très voisines et à plus forte raison après examen des

résultats thermochimiques (série des acétates), nous ne pouvons affirmer si ce sont des combinaisons ou des mélanges quoique le magnétisme et les volumes moléculaires nous donnent des indications en faveur de l'hypothèse que ces corps sont des combinaisons.

VU ET APPROUVÉ :

Caen, le 4 décembre 1925

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

A. BIGOT.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

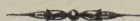
Caen, le 4 décembre 1925

Le Recteur de l'Académie de Caen

Président du Conseil de l'Université,

LOUIS MAIGRON.

SECONDE THÈSE.



PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

La synthèse organique moderne.

VU ET APPROUVÉ:

Caen, le 4 décembre 1925

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

A. BIGOT.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER:

Caen, le 4 décembre 1925

*Le Recteur de l'Académie de Caen
Président du Conseil de l'Université,*

LOUIS MAIGRON.

